ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1861.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10,
près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

3

TROISIÈME SÉRIE. – TOME LXII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1861.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

DIVERS EFFETS LUMINEUX

QUI RÉSULTENT DE L'ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 10 décembre 1860.

Quand un faisceau de rayons lumineux vient frapper un corps, les molécules de ce corps entrent en vibration et, indépendamment des rayons réfléchis et transmis, il se produit de la chaleur, de la lumière, quelquefois des actions chimiques et peut-être encore d'autres effets moléculaires que ceux dont je m'occupe, et qui ne sont pas immédiatement appréciables. Mais, en raison de leur diversité, ce n'est

que partiellement que l'on peut étudier ces effets, et si les actions calorifiques ont été le sujet de travaux importants, il n'a pas été fait de recherches relatives à la phosphorescence et dirigées dans la même voie.

J'ai eu pour but de m'occuper dans ce travail de cette partie de la physique moléculaire; ayant étudié dans les Mémoires précédents (*) la composition de la lumière émise par les corps en vertu de leur action propre et après l'influence préalable du rayonnement lumineux, il était important de pouvoir comparer l'intensité de cette lumière à celle des rayons actifs dans les différentes circonstances des expériences.

Lorsqu'un corps, après avoir été soumis à l'action de la lumière, est rentré dans l'obscurité, l'intensité de la lumière qu'il émet alors décroît aussitôt jusqu'à ce que l'équilibre moléculaire soit rétabli comme avant l'insolation. Mais de quelle manière cette extinction se produit-elle indépendamment de la réfrangibilité des rayons émis? Tous les corps sont-ils soumis aux mêmes lois? Quelle est la somme d'action reçue par chaque corps quand l'intensité lumineuse excitatrice d'une réfrangibilité donnée vient à changer entre des limites déterminées? D'un autre côté, l'état moléculaire d'un corps ne changeant pas la composition, mais faisant varier seulement l'intensité de la lumière émise par ce corps en vertu de son action propre, on doit rechercher quels sont les changements moléculaires qui peuvent modifier ainsi l'état des corps? Telles sont les questions importantes que l'emploi du phosphoroscope permet d'aborder, et qui sont analogues à celles qui ont trait au refroidissement et aux quantités de chaleur que peuvent prendre les corps quand ils sont soumis à l'action

---

(*) Mémoires présentés à l'Académie des Sciences le 16 novembre 1857, le 24 mai 1858 et le 4 juillet 1859. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 5, et t. LVII, p. 40.



du rayonnement calorifique; ces questions intéressent la constitution moléculaire des corps et donnent des indications précieuses sur la manière dont l'action de la lumière se communique aux molécules de la matière, et par conséquent sur l'agent lumineux lui-même.

Il était nécessaire d'avoir un moyen de comparer les intensités de la lumière émise par les corps faiblement impressionnables. Les méthodes photométriques en usage laissent, comme on le sait, beaucoup à désirer, et si, dans la comparaison des lumières semblables, on parvient à un certain degré d'exactitude, il en est autrement quand les lumières ont des teintes différentes; aussi, lorsque les corps sont placés dans le phosphoroscope et sont visibles, pour ainsi dire, d'une manière continue, si l'on cherche à comparer directement l'intensité de la lumière émise à celle des rayons actifs, éprouve-t-on les mêmes difficultés que lors de la comparaison des lumières de teintes différentes. Mais si l'on se borne à comparer l'intensité des rayons émis par le même corps placé dans le phosphoroscope en faisant varier la vitesse de rotation de cet appareil ainsi que l'intensité des rayons excitateurs, on peut modifier la couleur de la source lumineuse servant de terme de comparaison, au moyen d'écrans colorés en verre ou d'écrans liquides, et les mesures acquièrent la précision à laquelle on peut prétendre dans ce genre de recherches si délicates.

Avant d'entrer dans aucun détail sur les résultats obtenus, je décrirai les appareils dont j'ai fait usage.

§ I. — *Appareils employés* (phosphoroscopes et photomètres).

Phosphoroscopes.—Les phosphoroscopes ayant été décrits dans les Mémoires précédents, notamment dans le deuxième et dans le troisième (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 41), je ne parlerai pas des principes sur lesquels

ils sont fondés; seulement, je dois rectifier une indication donnée dans le Mémoire inséré t. LV, p. 84, et d'après laquelle on considérait le corps placé au milieu du phosphoroscope par transparence comme émettant continuellement de la lumière dans l'appareil, de telle manière que l'observateur ne recevait que le quart de la lumière émise. Une étude attentive de cet appareil et la mesure des intensités lumineuses m'ont montré que le phénomène ne se produisait pas de cette manière : lorsque l'axe du phosphoroscope est en mouvement, le corps placé au milieu de l'appareil n'est éclairé par la lumière que pendant une série d'intervalles de temps très-courts dont la mesure est la durée du passage d'une ouverture des disques mobiles; d'après la largeur angulaire des ouvertures de l'appareil dont j'ai fait le plus habituellement usage ($22^\circ 30'$, les intervalles pleins étant de $67^\circ 30'$), quand le grand axe de l'appareil fait 1 tour en 1 seconde, la roue des disques mobiles en faisant 143, le temps du passage d'une ouverture est de $\frac{1}{143.16} = \frac{1}{2288}$ ou de $0'',00044$. Ainsi, suivant la vitesse du phosphoroscope, le corps reçoit une série d'éclairements successifs pendant des temps très-courts et bien déterminés. Le temps qui sépare le moment où l'insolation cesse, de l'instant où l'observateur voit le corps au milieu de l'ouverture et que je nommerai *temps moyen*, est représenté par la vitesse d'un point parcourant un arc égal à la moitié d'un espace obscur ou de $33^\circ 45'$; il est donc les $\frac{3}{2}$ de la fraction indiquée plus haut, c'est-à-dire que pour 1 seconde du temps de la rotation du grand axe, ce temps moyen est $0'',00066$.

Quand un corps devient visible dans le phosphoroscope, l'observateur reçoit donc l'impression lumineuse qui s'est conservée après ce dernier temps, et cela en totalité pendant les passages de chaque ouverture; ces passages étant successifs, l'effet lumineux est rendu continu. Mais si avec une

vitesse déterminée V du grand axe de l'appareil on voit le corps lumineux et que l'on mesure l'intensité de la lumière donnée par ce corps, cette intensité peut être considérée comme représentant celle de la lumière émise après une insolation qui a duré $\frac{V''}{2288}$, et alors que le corps est vu en moyenne $\frac{V''}{1530}$ après cette insolation. On suppose, bien entendu, que la durée du passage d'une ouverture suffit pour insoler le corps : cela est vrai pour un certain nombre de substances quand l'intensité de la lumière excitatrice est suffisante ; pour d'autres, comme on le verra plus loin, et notamment pour les corps qui conservent pendant assez longtemps l'impression de la lumière et que l'on a nommés *phosphores artificiels*, une seule insolation ne donne pas le maximum d'effet, surtout avec une faible intensité lumineuse excitatrice, mais le passage successif des ouvertures conduit au même résultat et donne au corps le maximum d'effet qu'il peut recevoir et qui est atteint au bout d'un temps assez court. C'est pour ce motif qu'avec ces derniers corps, sauf les exceptions dont il sera question plus loin, les intensités lumineuses sont indépendantes de la vitesse de rotation du phosphoroscope entre les limites où j'ai opéré. Pour diminuer le temps nécessaire pour que le corps ait le maximum d'effet et soit inférieur à la durée du passage d'une ouverture du disque mobile de l'appareil devant l'observateur, il faut donc augmenter le plus possible l'intensité de la lumière incidente, c'est-à-dire concentrer cette lumière avec une lentille, comme on l'a indiqué dans le 3e Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 42).

Dans ce travail je donnerai à cet appareil, construit sur mes indications par M. Bianchi, le nom de phosphoroscope n° 1, pour le distinguer de ceux dont il va être question ci-après.

Un second appareil, que je désignerai sous la dénomination de phosphoroscope n° 2, construit par M. Duboscq, a des disques mobiles dont les ouvertures sont de même grandeur angulaire que dans l'appareil précédent; mais quand le grand axe fait un tour, le dernier mobile en fait 180 au lieu de 143. Le diamètre des disques est de 20 centimètres et leur distance 3 centimètres, de sorte que l'on peut placer entre eux des corps dont les dimensions sont plus grandes que celles des corps destinés à être vus dans l'appareil n° 1, les disques de ce dernier n'ayant que 10 centimètres de diamètre et étant à 2 centimètres l'un de l'autre. Dans cet appareil n° 2, le grand axe est parallèle au plan de la boîte qui renferme les disques mobiles, de sorte que la manivelle se trouve sur le côté, au lieu d'être en avant, ce qui facilite certaines observations.

Un autre phosphoroscope, qui sera désigné sous le n° 3, présente assez de différences avec les précédents pour qu'il soit nécessaire d'indiquer comment il est construit La *fig.* 4, *Pl. I,* représente la partie supérieure de l'instrument, la partie inférieure comprenant les rouages disposés à peu près de la même manière que dans les appareils décrits antérieurement; la *fig.* 5 donne le détail de la boîte et de la partie mobile.

Le disque mobile *ab* (*fig.* 5), placé du côté de la lumière incidente, n'a qu'une seule ouverture *o*, de 30° (*fig.* 4 et 5), au lieu de quatre ouvertures comme précédemment. Le disque *cd*, situé du côté de l'observateur, a une ouverture GHI (*fig.* 4) de 120°, mais sur le bord il est soudé à une partie cylindrique *de* (*fig.* 5), laquelle, dans son mouvement de rotation, passe près du fond antérieur de la boîte et empêche que le corps *m*, éclairé par les rayons actifs, ne soit vu dans la chambre noire au moment de l'insolation.

D'après cette disposition, la boîte AB (*fig.* 5), essentiellement fixe, est formée à sa partie antérieure par deux plaques

circulaires de 12 centimètres de diamètre, entre lesquelles peut se mouvoir le disque mobile *ab*. Un tube T en cuivre, soudé à cette boîte, sert à éliminer les rayons de lumière diffuse dont il est nécessaire de se garantir. Deux ouvertures angulaires de 30° chacune sont pratiquées en face du tube T et du corps *m*, de façon à permettre à la lumière d'impressionner le corps à un moment donné. Ce corps, du reste, se trouve soutenu par un petit support *n* fixé dans l'intérieur de la boîte. La boîte AB est ouverte à sa partie supérieure, le disque fixe qui est tourné du côté de l'observateur ayant une ouverture KHL (*fig.* 4) représentant un angle au centre de 120°, et la partie cylindrique qui enveloppe la boîte étant également coupée dans toute l'étendue comprise dans cet espace; le corps *m* se trouve donc à découvert au moment où il brille en vertu de son action propre, et on peut l'observer en avant et dans différentes directions autour de lui.

Quand l'appareil est en rotation, l'intervalle vide provenant de l'ouverture GHI faite dans la partie mobile pourrait occasionner un déplacement de l'axe SS (*fig.* 5); il est facile de s'opposer à cet effet à l'aide d'un contre-poids P, d'une épaisseur suffisante, dont on règle les dimensions par des essais préliminaires.

La disposition de ce nouvel appareil ne permet pas à l'observateur, avec la même vitesse de l'axe SS, de percevoir les impressions lumineuses dans les mêmes conditions qu'avec les appareils précédents, car il n'y a qu'une seule ouverture *o* dans le disque mobile antérieur, au lieu de quatre, et il est nécessaire que la vitesse de rotation soit quatre fois plus grande qu'avec l'appareil n° 2.

Du reste, il est facile d'évaluer quel est le temps moyen qui sépare l'instant de l'insolation du moment de la vision du corps dans le phosphoroscope n° 3 : comme l'axe du dernier mobile SS fait 180 tours quand la manivelle en fait 1,

le temps du passage d'une ouverture est de

$$V \cdot \frac{1}{180} \cdot \frac{30}{360} \cdot = \frac{V}{2160};$$

le corps est donc vu après l'insolation au bout d'un temps moyen mesuré par

$$V \cdot \frac{1}{180} \cdot \frac{165}{360} = V . 0,002546,$$

V étant la vitesse de rotation du grand axe.

Ce phosphoroscope, mettant le corps à découvert au moment où celui-ci est lumineux par lui-même, permet à un certain nombre de personnes placées tout autour d'être témoins des effets. Un modèle de ce genre construit par M. Duboscq se trouve dans les galeries du Conservatoire impérial des Arts et Métiers.

J'ai fait construire un appareil analogue aux nos 1 et 2, mais dont les ouvertures très-étroites des disques mobiles ainsi que celles de la boîte n'ont que 2°, et les espaces pleins 7°; il y a donc 40 ouvertures dans chaque disque. La vitesse du grand axe étant représentée par V, le temps du passage d'une ouverture est

$$V \cdot \frac{1}{143} \cdot \frac{2}{360} = V \cdot \frac{1}{25740};$$

quant au corps placé entre les deux disques, il n'est vu après l'insolation qu'au bout d'un temps moyen représenté par

$$V \cdot \frac{1}{143} \cdot \frac{3,5}{360} = V \cdot \frac{1}{14710}.$$

Comme on peut facilement faire exécuter à la manivelle deux et trois tours par seconde, on voit que le temps qui sépare l'insolation de la vision pourra être de $\frac{1}{30000}$ à $\frac{1}{40000}$

de seconde ou de 25 à 30 millionièmes de seconde. Mais je n'ai pas trouvé que cet appareil pût être employé aussi avantageusement que les précédents. Il est vrai qu'on arrive, avec une faible vitesse du grand axe, à avoir le maximum d'intensité lumineuse que peuvent présenter la plupart des corps impressionnables, mais on n'augmente pas le nombre des substances que l'on peut observer avec les autres instruments, on est obligé de leur donner une dimension en largeur très-étroite, et ensuite pour pouvoir concentrer une assez grande quantité de lumière sur leur surface il aurait été nécessaire d'avoir une lentille à plus court foyer que celle dont j'ai fait usage et une autre disposition de la boîte fixée à la chambre noire où les expériences ont été faites; aussi ai-je préféré l'emploi du phosphoroscope n° 1. Cet appareil sera désigné dans ce travail sous le n° 4.

Je me suis également servi d'un appareil qui sera désigné sous le nom de phosphoroscope n° 5. Il est formé d'un cylindre vertical C (*fig.* 3, *Pl. I*), de 5 centimètres de hauteur sur 3 centimètres de diamètre, mobile autour de son axe et placé concentriquement dans un cylindre fixe AB, de façon à ce qu'une distance très-petite les sépare l'un de l'autre; ce cylindre mobile intérieur C peut d'ailleurs recevoir sur sa surface une bande de papier enduit de matières impressionnables.

Dans le cylindre extérieur fixe AB, constituant une sorte d'enveloppe, se trouvent deux ouvertures de 1 centimètre de largeur sur 3 de hauteur, l'une du côté de la lumière incidente et qui ne peut être représentée dans la *fig.* 3, l'autre *ab* dans la chambre noire et tournée vers l'observateur. Du reste, un large écran MN percé à son centre d'une ouverture *mn*, est fixé au cylindre AB, de sorte que la matière impressionnable adhérente à la bande de papier qui entoure le cylindre mobile C ne peut recevoir de lumière que par l'ouverture opposée à *ab*.

Un fort mouvement d'horlogerie R met en rotation le

cylindre C avec une vitesse qui peut être modifiée à l'aide d'un régulateur *l* dont on incline plus ou moins les ailettes.

Au moyen de cette disposition, la lumière incidente ne peut traverser le système des cylindres concentriques; mais en donnant un mouvement de rotation au cylindre intérieur C, à partir d'une certaine vitesse, la persistance des impressions lumineuses sur les matières placées sur le papier fixé à la surface de ce cylindre permet à l'observateur de recevoir une impression lumineuse qui est d'autant plus vive que la vitesse de rotation est plus grande.

On verra par la suite dans quelles circonstances chacun des appareils précédents a été employé.

Photomètres. — Le photomètre qui m'a servi dans la plupart des expériences est représenté *fig.* 1 et 2, *Pl. I.* Il est fondé sur les effets connus de la double réfraction et a été construit sur mes indications par M. Duboscq. Il se compose de deux petites lunettes de 35 centimètres de longueur sur 3 de diamètre, dont les axes AB, CD sont placés à angles droits, et qui ont le même oculaire O. Un prisme en verre *r* à angle droit, mobile dans un tube E, donne par réflexion totale aux rayons qui pénètrent suivant CD, une direction telle, que l'observateur peut voir à la fois, à l'aide du même oculaire, deux images placées à côté l'une de l'autre, l'une formée par l'objectif A, l'autre par l'objectif D. On peut comparer avec cet appareil la lumière émise par un corps S (*fig.* 2) placé dans le phosphoroscope et qui arrive latéralement au moyen de l'oculaire D, à la lumière L émise par une lampe Carcel ou par le soleil, et qui traverse une ouverture rectiligne d'un diaphragme. Si l'on fait usage d'une lampe, on place celle-ci dans une boîte en bois noircie de façon que ses rayons, rendus parallèles au moyen d'une lentille, viennent traverser une ouverture rectiligne d'un diaphragme fixé sur un des côtés de cette boîte. Le corps lumineux S et l'ouverture du diaphragme sont placés à 50 centimètres des deux objectifs, afin d'être vus tous deux

au foyer de l'oculaire. A l'aide du mouvement du tube E on peut faire varier la position du prisme réflecteur r, et au moyen d'un genou G (*fig.* 1), en inclinant l'appareil, on parvient aisément à placer à côté l'une de l'autre et immédiatement en contact les deux images dont on veut comparer l'intensité lumineuse.

Comme la lumière de la source L est en général plus vive que celle qui provient du corps S, il faut pouvoir faire varier son intensité de façon à la rendre égale à celle de cette dernière. Pour atteindre ce but, on fixe, près de l'objectif A, un prisme de Nicol P qui polarise la lumière pénétrant dans la lunette AB, et l'on adapte un second prisme de Nicol P', près de l'oculaire O, à un tube mobile en même temps que celui-ci; ce tube peut se mouvoir à l'aide d'une tige et d'un bouton autour de l'axe de la lunette AB, et un cercle divisé MN donne à chaque instant l'angle formé par les deux prismes de Nicol. On sait qu'en nommant I l'intensité des rayons transmis au travers des prismes lorsque les sections principales de ces prismes sont parallèles, quand les sections principales font un angle β, l'intensité lumineuse est $I \cos^2 \beta$; ou bien, ce qui revient au même, si l'on part du croisement des deux prismes, et que l'on nomme α le complément de l'angle de leurs sections principales, α étant égal à $90^\circ - \beta$, $I \sin^2 \alpha$ représente l'intensité de la lumière transmise. Au moyen de cette disposition on peut faire varier l'intensité lumineuse de la source L à partir de zéro jusqu'à ce que l'on arrive à la rendre égale à celle du corps lumineux S.

Pour que cet appareil fonctionne régulièrement d'après la disposition précédente, il faut que la lumière émanée du corps S ne soit pas polarisée et qu'en arrivant dans l'oculaire elle ne subisse aucune extinction. Or j'ai constaté que la lumière émise par phosphorescence se trouvait dans ce cas, même quand le corps est vu par transparence au lieu d'être vu du côté par où la lumière le frappe, pourvu

qu'il soit suffisamment mince, car si le corps avait une épaisseur un peu forte, et était vu au moyen de la lumière transmise, celle-ci provenant de points placés à différentes profondeurs pourrait être polarisée par réfraction et donnerait lieu à un changement dans l'intensité de l'image vue au travers du prisme de Nicol P'. On pourrait, dans ce dernier cas, faire subir une correction à l'intensité lumineuse observée, puisque le même angle des deux prismes de Nicol servirait pour la déterminer; mais cette correction compliquant les observations, il suffit de prendre le corps vu par transparence suffisamment mince pour la rendre inutile.

La réflexion totale de la lumière non polarisée émanée de S ne change pas non plus sensiblement les résultats observés, car je n'ai pas remarqué de changement dans l'intensité lumineuse en O en tournant plus ou moins le prisme de Nicol P'. Du reste, je dois ajouter qu'avant de placer le prisme mobile P' à côté de l'oculaire O, je l'ai mis au delà de l'objectif A, afin que le système des deux prismes fût seulement traversé par la lumière émise de la source L; ayant obtenu les mêmes résultats qu'avec l'autre disposition, j'ai préféré fixer ce prisme à l'oculaire pour la facilité de la manœuvre et par ce motif que le faible déplacement des images dû à la rotation de l'oculaire se faisant sentir à la fois sur les deux images, leur contact ne cesse pas d'avoir lieu et la comparaison des intensités lumineuses n'exige point le déplacement de la lunette.

Dans la plupart des circonstances j'ai pris comme source lumineuse L, une lampe Carcel marchant avec une régularité parfaite, de sorte que dans l'espace de plusieurs minutes on pouvait regarder la source lumineuse comme ayant une intensité constante. Les deux images vues dans la lunette ne sont pas en général de même couleur, mais il est facile, au moyen de verres colorés ou d'écrans liquides placés en avant de A, de donner à l'image de l'ouverture rectiligne qui laisse passer la lumière L, la même couleur

qu'à l'image du corps S. Quand le corps lumineux S est l'alumine, par exemple, des verres colorés par le protoxyde de cuivre donnent une égalité parfaite; lorsqu'on fait usage de composés d'uranium, des verres verts de différentes teintes sont suffisants : après quelques tâtonnements on arrive aisément, pour chaque corps, à avoir des lumières de même nuance.

Lorsqu'on compare la lumière d'un corps à celle de la source L, on arrive aisément à juger de l'égalité de l'intensité lumineuse, mais pourvu que cette intensité ne soit ni trop forte ni trop faible; au-dessous d'un angle de 30 à 40′ on ne peut guère répondre de l'exactitude de la détermination, de même qu'au-dessus de 45 à 50°. Quand l'œil est un peu exercé, on voit un changement quand le prisme oculaire P′ tourne de 5′ et l'on peut répondre de 10 minutes de rotation du prisme, c'est-à-dire de $\frac{1}{6}$ de degré. Si l'on cherche à quelle limite d'erreur correspond la valeur de 10′ pour un angle de 20°, on trouve $\frac{1}{58}$ de l'intensité lumineuse, c'est-à-dire que l'erreur ne va guère au delà de $\frac{1}{50}$. Avec des lumières plus vives quand on arrive à 50 ou 60°, la limite d'erreur est plus grande, l'œil comparant alors plus difficilement les intensités lumineuses.

L'intensité lumineuse évaluée de cette manière donne la comparaison entre l'éclat intrinsèque du corps et celle de la source; la quantité de lumière émise par l'un ou par l'autre se trouve le produit de cet élément par la surface des images en tenant compte de l'effet des écrans et de la lentille placés sur la route des rayons lumineux.

L'hypothèse de la proportionnalité de l'intensité lumineuse au sinus de l'angle α est suffisamment exacte, et a été vérifiée souvent par les physiciens; ayant eu l'occasion, comme on va le voir ci-après, d'avoir une surface éclairée

directement par transparence au moyen d'une source de lumière que l'on pouvait éloigner de cette surface, j'ai placé à côté de celle-ci un écran transparent qui pouvait recevoir les rayons solaires transmis au travers de deux prismes de Nicol; en faisant varier alors la distance d de la source lumineuse par rapport à l'écran ainsi que l'angle des deux prismes, on changeait l'éclairement des deux surfaces, et en s'arrêtant chaque fois quand l'œil jugeait que les deux écrans étaient également éclairés, j'ai vérifié que le produit des distances d de la source lumineuse au premier écran par le sinus de l'angle α était un nombre sensiblement constant, ce qui revient à dire que l'intensité lumineuse est proportionnelle à $\sin^2 \alpha$, puisqu'on sait qu'elle est proportionnelle à $\frac{1}{d^2}$. Ainsi le photomètre précédent donne, d'une manière suffisamment exacte, le moyen de mesurer la puissance lumineuse du corps.

Cet appareil ne peut servir pour comparer les lueurs émises par les corps très-faiblement lumineux, comme le sont par exemple les sulfures alcalino-terreux qui sont visibles pendant plusieurs heures dans l'obscurité. Pour pouvoir suivre l'émission de la lumière dans cette circonstance, le procédé le plus précis consiste à fixer, à l'aide de gomme arabique, les substances préalablement réduites en poussière sur un écran en carton de 1 décimètre de hauteur sur 5 de largeur, et à placer cet écran AB (*fig.* 6, *Pl. I*), en contact avec une feuille mince de papier blanc CD de même grandeur et qui peut être éclairée par transparence au moyen d'une source lumineuse L mise par derrière. Ces deux surfaces sont placées sur un écran MN suffisamment grand et noirci de façon que l'observateur, qui se trouve dans une chambre noire, puisse juger de l'égalité de leur éclairement. La source lumineuse qui m'a le mieux réussi est une lampe à mèche plate, dont le support ou la boîte est noircie tout autour de la flamme,

et qui peut recevoir à la partie antérieure des verres colorés, afin de donner à la lumière la même couleur que celle du corps lumineux que l'on étudie. Cette lampe peut glisser sur une poutre RR de 4 mètres de longueur portant une règle en cuivre divisée par millimètres, de façon à connaître exactement la position de la lampe par rapport à celle de l'écran en papier CD éclairé par transparence. Au moyen de cette disposition et à l'aide d'écrans convenablement placés, l'opérateur ne reçoit de lumière que celle qui est émise par les deux surfaces, l'une éclairée par transparence, l'autre par le corps en vertu de son action propre; s'il examine en outre les deux surfaces à l'aide d'un cylindre creux en carton OP noirci intérieurement, il ne reçoit aucune trace de lumière étrangère pouvant entraver la comparaison des intensités lumineuses.

On peut suivre avec cet appareil, qui donne directement l'intensité lumineuse de la matière phosphorescente, la lumière émise par certaines substances impressionnables dont on parlera plus loin, jusqu'à $1^h 30^m$ après l'insolation; au delà, les différences ne sont plus mesurables, et cependant on voit encore les matières pendant plus de 36 heures. Au moyen de cette disposition, quand la source lumineuse est à 200 centimètres de l'écran MN, une variation de 2 centimètres dans sa position donne une différence sensible dans l'intensité lumineuse des deux surfaces comparées; cette variation correspond à une différence $\frac{4}{200}$ ou $\frac{1}{50}$. Si la position de la source varie de 4 centimètres ou bien si l'on a une variation de $\frac{1}{25}$ dans l'intensité lumineuse de l'image CD éclairée par la source, le changement d'intensité des deux images que l'on compare est très-appréciable. Ainsi la fraction $\frac{1}{50}$ donne la limite à laquelle on peut arriver lors de la comparaison des inten-

sités lumineuses et lorsque celles-ci ne sont ni trop vives ni trop faibles.

Quand on fait usage de ce mode d'expérimentation, il faut placer des écrans en verre coloré devant la source lumineuse, ainsi qu'on l'a dit plus haut, afin que les surfaces éclairées aient la même teinte; cela est nécessaire pendant les premières minutes de l'observation des sulfures alcalino-terreux, mais 5 ou 10 minutes après l'insolation, suivant les corps, toute nuance est impossible à apprécier, bien que l'on puisse continuer pendant longtemps à comparer les intensités lumineuses.

Ce dernier résultat est très-curieux à noter, car il semble qu'à mesure que les intensités lumineuses s'affaiblissent, les traces de lumière que l'on perçoit quelle que soit leur couleur, tournent toutes à la teinte grise. On observerait donc un fait analogue à celui qui a été mis en évidence par M. Chevreul dans ses dernières recherches sur la lumière et d'après lequel l'impression exercée sur la rétine par les lumières de toutes nuances, tourne au blanc quand l'intensité de ces lumières vient à augmenter. Dans cette circonstance, à l'autre extrémité de l'échelle des intensités, il se manifesterait donc une différence du même ordre dans la perception des couleurs par la rétine.

§ II. — *Intensité maximum de la lumière émise par un corps pour une intensité lumineuse incidente déterminée.*

Lorsqu'un corps impressionnable est soumis à l'action de la lumière, il devient actif et rayonne comme il le fait au moment où on le rentre subitement dans l'obscurité; seulement, l'intensité de la lumière émise étant toujours une fraction très-petite de celle de la lumière incidente, il est difficile, sous l'influence de celle-ci, sauf dans certains cas spéciaux, de distinguer l'effet dû au rayonnement émané du corps, de celui qui résulte de la réflexion régulière ou irrégulière de la lumière.

Il est évident que l'intensité de la lumière que le corps peut émettre en vertu de son action propre, augmente graduellement depuis le moment où la lumière vient le frapper pendant un temps qui doit être très-court, et atteint un maximum qui ne peut être dépassé pour une intensité déterminée. Ce maximum est atteint lorsque la vitesse avec laquelle le corps reçoit l'impression lumineuse, est la même que celle avec laquelle il la perd par rayonnement. On ne connaît pas à priori la loi qui règle cette illumination du corps, ainsi que celle de la déperdition de la lumière, de sorte que l'on ne peut déterminer ce temps; mais on démontre aisément par expérience l'établissement d'un maximum d'action : s'il s'agit des sulfures alcalino-terreux, il suffit d'introduire un faisceau de rayons solaires dans une chambre noire et de projeter ce faisceau sur un fragment d'un corps phosphorescent; on reconnaît alors qu'après une action plus ou moins longue, le fragment présente dans les différents cas, la même intensité lumineuse à l'instant où l'on cesse de l'éclairer.

L'emploi du phosphoroscope conduit également à l'observation d'un maximum lumineux; pour cela, l'on place dans l'appareil n° 1, décrit plus haut page 8, un fragment d'un corps comme le spath d'Islande, l'aluminate de magnésie, l'alumine, le verre ordinaire, l'azotate d'urane, etc., et l'on dirige sur ce fragment le tube latéral CD du photomètre représenté *fig.* 1, afin de comparer l'intensité de la lumière émise à celle de la lampe vue au moyen de l'autre tube AB du photomètre; on fixe devant l'objectif de ce dernier un verre coloré convenablement choisi, afin que les deux images à comparer aient la même teinte. Si l'on met alors le phosphoroscope en rotation, en augmentant graduellement la vitesse de cet appareil, on reconnaît que l'intensité lumineuse, avec le spath d'Islande, reste la même quelle que soit la vitesse de rotation; cependant en employant le phosphoroscope n° 3 (*fig.* 4) à une ouverture,

si l'on tourne très-lentement le grand axe, l'intensité lumineuse est moindre. Ct effet montre néanmoins que dans le premier appareil, au delà d'une certaine limite, relativement assez petite, l'intensité lumineuse n'augmente plus avec la vitesse de rotation; avec le verre ordinaire, l'intensité augmente avec le premier phosphoroscope jusqu'à la vitesse de 1 tour du grand axe en 5 secondes ou bien jusqu'à une persistance de $\frac{5}{1530}$ ou 0″,0033; avec une vitesse plus grande, c'est-à-dire pour une limite de persistance moindre, quelle que soit la vitesse de rotation du phosphoroscope, l'intensité de la lumière émise reste la même. L'alumine présente le même effet que le spath d'Islande, mais en tournant plus rapidement le grand axe du phosphoroscope. Le verre et l'azotate d'urane donnent également un maximum, mais qui n'est atteint qu'à une limite dix fois plus reculée qu'avec l'alumine. Le maximum paraît donc être atteint avec une vitesse d'autant moindre que les corps présentent une plus grande persistance des impressions lumineuses, et surtout pour ces derniers corps avec une vitesse d'autant plus petite que l'intensité de la lumière émise est plus faible. Ainsi, chaque corps présente un effet maximum dans le phosphoroscope, mais à partir d'une vitesse déterminée qui est différente pour chacun d'eux et dépend de l'intensité lumineuse active; ce maximum est donc relatif au corps, à l'intensité lumineuse active et à l'appareil employé.

Quand on opère avec le spath d'Islande ou mieux avec la chaux carbonatée prismatique qui est très-brillante, ou bien avec l'aluminate de magnésie ou une substance qui offre une persistance assez grande, il semble qu'en tournant très-lentement la roue du phosphoroscope, la substance paraisse plus brillante que lorsqu'on augmente la vitesse de rotation. En examinant le spath d'Islande orangé avec le photomètre, la différence n'est plus appréciable, et si l'intensité lumineuse paraît plus forte dans les premiers

instants, cela ne peut être que d'une quantité qu'il n'est pas possible de mesurer. Cet effet peut provenir d'une illusion due à ce que le phosphoroscope en tournant lentement ne laisse voir la matière que par intermittences, et de ce que cette succession d'éclats et d'intervalles obscurs fait paraître celle-ci plus lumineuse alors qu'au moment où l'impression devient continue.

On vient de dire que le maximum est atteint avec une vitesse d'autant moindre que la persistance de l'action de la lumière sur le corps est plus grande; cependant il y a des exceptions dont il est facile de distinguer la cause : la chaux fluatée, le diamant, le sulfure de strontium lumineux vert, et d'autres corps, sont dans ce cas; ils offrent une persistance de longue durée, et ils augmentent d'intensité lumineuse avec la vitesse de l'appareil. Mais aussi ils présentent une émission de rayons de diverse réfrangibilité ayant des persistances inégales, et la plupart changent de couleur dans le phosphoroscope, comme je l'ai montré dans le 3e Mémoire; la chaux fluatée (chlorophane verte) d'abord bleue, passe à l'orangé, puis au vert, à mesure que la vitesse augmente; le diamant est jaune pour une faible vitesse, puis bleu azur avec une vitesse plus grande. Quant au sulfure de strontium vert (*), il n'offre point de changement de couleur, mais il présente cet exemple singulier d'un corps donnant lieu à une émission de différents rayons de même teinte, mais de durée inégale. Avec ces corps, le maximum n'est atteint dans le phosphoroscope qu'avec une vitesse assez grande et quand on a dépassé la limite qui va être indiquée plus loin et qui est relative aux rayons émis dont la durée est la moindre.

Il semble donc, quand l'émission lumineuse des corps est de longue durée et qu'ils ne changent pas de nuance

---

(*) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 65, 66 et 116 (premier Mémoire).



dans le phosphoroscope quelle que soit la vitesse de celui-ci, que ces corps soient dans des conditions régulières et ne donnent pas de rayons de même refrangibilité et d'inégale persistance ; quand le contraire a lieu, comme on le verra plus loin, la loi d'émission n'est plus la même.

L'intensité maximum observée dans le phosphoroscope peut être expliquée de la manière suivante : Le temps au bout duquel le corps placé dans le phosphoroscope acquiert son action maximum, dépend non-seulement de l'intensité de la lumière incidente, mais encore de sa capacité pour recevoir l'impression lumineuse et de son pouvoir absorbant. Si le corps n'offre qu'une persistance de peu de durée, le temps nécessaire pour l'impressionner sera aussi très-court et très-probablement, comme on l'expliquera dans le paragraphe suivant, beaucoup plus court que le premier ; quand on mettra en rotation le phosphoroscope, ce corps sera donc éclairé pendant un temps plus long que celui qui est nécessaire pour avoir le maximum d'effet, et l'intensité de la lumière reçue par l'observateur augmentera graduellement avec la vitesse de rotation de l'appareil, car l'image apparaîtra de façon que le temps qui sépare le moment de l'insolation de l'instant de la vision deviendra de plus en plus court. Mais au delà d'une certaine limite, qui est atteinte très-promptement avec les corps qui offrent une persistance assez longue, si le temps qui sépare le moment de l'insolation de l'instant de la vision devient plus petit, le temps de l'insolation diminue dans le même rapport ; au moment du passage d'une ouverture du disque tourné du côté de la lumière incidente le corps n'a pas perdu tout l'effet produit par l'illumination précédente, et reçoit à ce nouveau passage une nouvelle impression ; ainsi donc, lorsque le corps recevra à chaque passage des ouvertures autant qu'il perdra pendant le passage de la moitié des espaces pleins des disques, c'est-à-dire pendant le passage nécessaire pour que l'observateur voie le corps, le maximum sera atteint. Comme

l'intensité lumineuse n'augmente plus ensuite, il en résulte que la loi qui règle la déperdition est la même que celle qui régit l'absorption de la lumière.

Il suit de là, si cette supposition est exacte, que si l'on pouvait déterminer à partir de quelle limite l'intensité lumineuse n'augmente plus, on aurait pour l'intensité lumineuse que l'on considère, la limite du temps nécessaire pour donner le maximum d'effet à un corps qui reste exposé à l'action de la lumière extérieure. Il n'est pas possible de déterminer cette limite d'une manière certaine, car lorsqu'on approche de celle-ci, les différences entre les intensités lumineuses deviennent inappréciables. On voit aussi, d'après la supposition précédente, que le maximum d'effet donné dans le phosphoroscope serait plus petit que celui que l'on obtiendrait si la lumière agissait sur le corps d'une manière continue pendant l'observation. Néanmoins, comme on le verra dans le paragraphe suivant, si l'on connaît la loi de déperdition de la lumière, on peut arriver à évaluer l'effet maximum dont il s'agit.

Puisque l'on a un moyen, à l'aide du phosphoroscope, d'étudier l'action exercée de la part de la lumière sur un corps, en arrivant à une vitesse telle que l'on observe le maximum d'action, il est nécessaire d'examiner comment, avec la même substance, l'intensité de la lumière émise varie, alors que l'intensité de la lumière incidente change entre des limites déterminées. Pour résoudre cette question, en avant du phosphoroscope et derrière l'ouverture du volet de la chambre noire (voir *Pl. I*, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII), on a disposé une ouverture rectangulaire formée par la juxtaposition de deux plaques métalliques à faces parallèles; une des plaques est fixe, l'autre est mobile à l'aide d'une vis micrométrique, de sorte que la largeur de l'ouverture peut varier par centièmes de millimètre depuis zéro jusqu'à 60 millimètres. Il est évident que le faisceau de rayons lumineux réfléchis par l'héliostat a

un volume qui dépend de la surface de l'ouverture qu'il traverse. Si l'on place une lentille derrière l'ouverture, et que le corps impressionnable placé dans le phosphoroscope soit au foyer de cette lentille, à ce foyer on recevra une image circulaire du disque solaire dont la dimension sera la même quelle que soit la largeur de l'ouverture ; on voit donc que l'intensité de la lumière active incidente dans la partie illuminée du corps sera proportionnelle à la largeur de l'ouverture, c'est-à-dire à la distance des deux plaques. A l'aide de cette disposition très-simple et en opérant assez rapidement pour que le faisceau incident se trouve dans les mêmes conditions d'intensité, on pourra faire varier dans le cours d'une même expérience l'intensité des rayons actifs entre des limites parfaitement déterminées.

On a opéré successivement en plaçant dans le phosphoroscope n° 1 la chaux carbonatée lumineuse orangée (qui donne le maximum d'effet pour la moindre vitesse de l'appareil), l'alumine (rubis) et le verre d'urane. La largeur de l'ouverture est déterminée en tours de la vis micrométrique de l'écran, un tour équivalant à $\frac{1}{2}$ millimètre. On a placé successivement différents verres colorés au devant de l'oculaire A du photomètre représenté *fig.* 1, *Pl. I*, afin d'avoir avec la lampe Carcel L, servant de source lumineuse, les teintes orangées, rouges et vertes semblables à celles présentées par les matières impressionnables dans le phosphoroscope. On a eu :

SUBSTANCES soumises à l'expérience.	LARGEUR L de l'ouverture traversée par les rayons solaires incidents.	LUMIÈRE ÉMISE DANS LE PHOSPHOROSCOPE. ANGLE du photomètre. (Le zéro correspond au croisement des prismes de Nicol.)	SINUS CARRÉ S^2, ou intensité lumineuse, le rayon étant 1.	RAPPORT $\frac{S^2}{L}$ de l'intensité de la lumière émise à l'intensité de la lumière incidente.
Carbonate de chaux, lumineux orangé.	tours mm	° ′		
	2 ou 1	2.35	0,0020316	0,001016
	4	3.25	0,0035518	0,000888
	8	5. 0	0,0075962	0,000950
	16	7.10	0,0155640	0,000973
	24	9. 0	0,0244720	0,001020
	32	10.35	0,0357330	0,001054
	40	11.25	0,0391810	0,000980
	48	13. 0	0,0506030	0,001054
				Moy. 0,000992
Alumine (rubis).	tour 1 ou 0^m,5	14.35	0,0633970	0,063397
	4	29.40	0,0244980	0,061245
	8	51. 0	0,6039550	0,075494
	12	75.40	0,9387100	0,078226
	16	84.15	0,9899600	0,061875
				Moy. 0,068047
Alumine (rubis).	1 tour	14.30	0,0626900	0,062690
	2	21.40	0,1363150	0,068157
	3	25.22.5	0,1836500	0,061216
	4	30. 0	0,2500000	0,062500
	6	42.30	0,456420	0,076070
	8	48. 5	0,553710	0,069213
				Moy. 0,066410
Verre d'urane.	1 tour	10.10	0,031156	0,031156
	2	14.55	0,066262	0,033131
	4	22.35	0,147450	0,036869
	8	33. 0	0,296630	0,037080
	16	51.40	0,615310	0,038450
	32	77.10	0,950565	0,029690
				Moy. 0,034397

On reconnaît, à l'inspection de ce tableau, que les nombres inscrits dans la cinquième colonne, et qui sont les rapports entre l'intensité de la lumière émise et celle de la lumière incidente, sont sensiblement égaux. Avec le carbonate de chaux, les différences sont assez petites; avec les deux autres corps elles sont plus grandes; mais les rapports sont tantôt supérieurs, tantôt inférieurs à la moyenne. Ces différences tiennent probablement aux erreurs provenant de la méthode photométrique elle-même. Il résulte donc de là que l'intensité de la lumière émise par les substances impressionnables est proportionnelle à la largeur de l'ouverture par laquelle la lumière solaire pénètre dans la chambre obscure, c'est-à-dire à l'intensité de la lumière incidente dans les limites de 1 à 30 fois l'intensité primitive. Or on a trouvé que les rayons solaires simplement réfléchis par l'héliostat et impressionnant directement les corps donnent une intensité $16\frac{1}{2}$ fois moins forte qu'avec une ouverture correspondante à 8 tours de la vis micrométrique ou à 4 millimètres de largeur, c'est-à-dire qu'ils produisent le même effet que les rayons solaires concentrés par la lentille et qui traversent une ouverture de $\frac{1}{4}$ de millimètre environ. Ainsi dans les limites comprises entre 1 et 96 fois la lumière solaire concentrée au foyer d'une lentille (*), l'intensité de la lumière émise par les corps en vertu de leur action propre est proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice.

J'ai essayé de démontrer également cette proportionnalité en plaçant successivement le phosphoroscope à différentes distances du foyer d'une lentille sur laquelle on a projeté un faisceau de rayons solaires parallèles; l'image circulaire reçue au delà de la lentille a une dimension d'autant moindre que l'on s'approche davantage du foyer, et il

(*) La lentille employée était en crown, et avait $0^m,085$ d'ouverture et 25 centimètres de distance focale.

semble que l'intensité lumineuse peut se déduire de la position du corps et de la grandeur de l'image circulaire dans laquelle se trouvent compris tous les rayons solaires incidents; mais les aberrations de sphéricité et de réfrangibilité de la lentille font que si la quantité totale de lumière est toujours la même, celle-ci se trouve distribuée inégalement et l'éclat intrinsèque de la partie centrale qui frappe le corps ne varie pas exactement en raison inverse du diamètre de l'image circulaire éclairée reçue au delà de la lentille. On ne peut donc pas prendre ces distances comme servant à comparer les intensités de la lumière incidente. Le moyen employé précédemment, et d'après lequel la lentille restant fixe, on fait varier la quantité de lumière que l'on projette sur une même étendue de sa surface, est à l'abri de toute objection et conduit directement à la démonstration du principe énoncé plus haut.

Je rapporterai encore ici les résultats obtenus en éclairant, à l'aide des rayons solaires simplement réfléchis, un fragment d'alumine et un morceau de verre d'urane, puis en les plaçant au foyer de la lentille, mais en prenant une ouverture déterminée pour donner accès aux rayons solaires réfléchis, qui tombaient sur la lentille :

SUBSTANCES impressionnables.	LUMIÈRE INCIDENTE.	ANGLE du photomètre.	CARRÉ du sinus ou intensité de la lumière émise.	RAPPORT des intensités.
Alumine (rubis).	Rayons solaires simplement réfléchis.	10°.43′	0,034579	1
	Rayons solaires concentrés par la lentille, l'ouverture du volet ayant 4 millimètres de largeur et 40 de hauteur.	48.17	0,557180	16,1
Verre d'urane...	Rayons solaires simplement réfléchis.	9.45	0,028679	1
	Rayons solaires concentrés avec la lentille, l'ouverture rectangulaire du volet ayant 4 millimètres de largeur et 40 de hauteur..	44. 5	0,484010	16,9
	Rayons solaires, id., l'ouverture rectiligne ayant 8 millimètres sur 40....	89.10	0,999790	34,8

On voit que les rapports ont été sensiblement les mêmes avec ces deux substances et également proportionnels aux dimensions de l'ouverture qui a donné accès à la lumière.

Entre les limites de 1 à 100 fois l'intensité de la lumière solaire, et à plus forte raison au-dessous, l'intensité de la lumière émise par les substances en vertu de leur action propre est donc sensiblement proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente. Cette loi se continue-t-elle au delà? C'est ce que je n'ai pu vérifier, vu l'élévation de température des matières placées au foyer de la lentille, laquelle modifie les effets lumineux, comme on le verra plus loin.

On peut se demander quelle peut être l'intensité maxi-

mum de la lumière émise par un corps par rapport à celle des rayons actifs? Il est bien difficile de répondre à cette question; car, en général, la teinte des rayons émis n'est pas la même que celle des rayons actifs, c'est-à-dire, comme on l'a vu dans les Mémoires antérieurs, qu'il n'y a aucun rapport entre la réfrangibilité des rayons émergents du corps et celle des rayons incidents. Ainsi, par exemple, les rayons invisibles extra-violets peuvent exciter très-vivement certaines substances impressionnables; dans ce cas, l'intensité des rayons excitateurs ne peut être évaluée, puisqu'ils n'agissent pas sur la rétine, ou du moins leur action lumineuse peut être considérée comme zéro, tandis que celle des rayons émis est assez forte. D'un autre côté, quand on veut comparer entre elles des lumières de teintes différentes, on ne peut obtenir des résultats précis. Cependant, pour donner une limite approximative, je rapporterai les résultats de la comparaison entre la lumière émise par l'azotate d'urane ou le double phosphate d'urane et de chaux et celle de la lumière solaire incidente. (Ce sont les matières qui m'ont paru les plus lumineuses dans le phosphoroscope.)

On a commencé par déterminer les rapports des coefficients d'absorption de la lumière dans son passage au travers des deux lunettes du photomètre, c'est-à-dire, d'une part, au travers des deux prismes de Nicol, de l'objectif et de l'oculaire, et, d'autre part, par la réflexion totale et par le passage au travers de l'objectif D et de l'oculaire. On s'est servi de la lampe Carcel, d'une bougie stéarique et de plusieurs verres jaunes agissant comme écrans absorbants des deux lumières comparées.

On a dirigé le tube droit AB sur la partie moyenne de la flamme de la bougie et de côté la lunette CD sur la partie moyenne de la flamme de la lampe. La lumière de la lampe étant plus vive, on a interposé successivement au-devant d'elle plusieurs écrans de verre jaune; deux d'entre eux ont amené l'égalité des lumières, les deux prismes de

Nicol ayant leurs sections principales parallèles. Si on appelle L l'éclat intrinsèque de la partie moyenne de la flamme de la lampe et B celle de la bougie, α le coefficient d'absorption au travers de la lunette AB, β au travers de la lunette CD, et δ celui des deux verres jaunes, on aura d'après cette expérience, l'angle compté à partir du croisement des deux prismes de Nicol étant 90°,

$$B.\alpha.\sin^2 90^\circ = L.\beta.\delta,$$

c'est-à-dire

$$(1) \qquad B\alpha = L\beta\delta.$$

On a ensuite changé la position des lumières sans changer le photomètre de place, et l'on a dirigé la lunette AB sur la lampe et la lunette CD sur la bougie, d'abord sans les deux verres jaunes, ensuite avec eux, et dans chaque cas on a fait tourner l'oculaire de façon à amener les deux images juxtaposées à être égales en intensité ; dans le premier cas, il a fallu tourner le prisme de Nicol oculaire de 18°, dans le second cas de 73°.

On a d'après ces expériences :

$$(2) \qquad L.\alpha.\sin^2 18^\circ = B.\beta,$$

$$(3) \qquad L.\delta.\alpha \sin^2 73^\circ = B.\beta.$$

En prenant dans la troisième équation la valeur de $L\delta$, la portant dans la première et réduisant, il vient

$$(4) \qquad \frac{\beta}{\alpha} = \sin 73^\circ = 0,9563.$$

Tel est le rapport des quantités de lumière absorbées en traversant les systèmes réfringents des deux lunettes du photomètre ; en portant cette valeur dans la seconde équa-

tion citée plus haut, il vient

$$(5)\qquad \frac{L}{B} = \frac{\sin 73}{\sin^2 18} = \frac{0,95630}{0,09549} = 10,01,$$

c'est-à-dire que la partie moyenne de la flamme de la lampe a un éclat intrinsèque 10 fois supérieur à celui de la bougie.

En cherchant à comparer la lumière émise par le double phosphate d'urane et de chaux et par l'azotate d'urane placés dans le phosphoroscope n° 1, et excités au moyen des rayons solaires simplement réfléchis sur la glace métallique de l'héliostat, on a trouvé par un ciel bien pur, les 4 et 5 juillet 1860 à 10 heures du matin, et en plaçant deux écrans en verre vert devant la lampe, que pour amener l'égalité dans l'intensité des images il fallait tourner l'oculaire du photomètre :

	Le 4 juillet.	Le 5 juillet.
Pour l'azotate d'urane de......	15° 5′	18° 25′
Pour le double phosphate de...	18° 0′	21° 40′

En admettant le nombre 21°, le carré du sinus, qui est 0,1363, représente l'intensité de la lumière émise par ce dernier composé le 5 juillet à 10 heures du matin.

Si l'on cherche à comparer la lumière de la lampe avec celle de la bougie, soit seule, soit après avoir traversé deux verres colorés en vert, on n'a plus des images de même couleur, et les déterminations deviennent douteuses; cependant j'ai jugé approximativement que la bougie étant de côté et mise à la place des sels d'urane, les angles donnés par le photomètre pour l'égalité de l'éclat des images ont été :

	Angle du photomètre.	Carré du sinus ou intensité lumineuse.
Avec les rayons émanés de la bougie.	45° 0′	0,500
Avec les rayons traversant les deux verres verts..................	22°50′	0,150

On voit qu'il ne passe au travers des deux verres que 0,30 de la lumière de la bougie; par conséquent dans l'expérience avec le phosphate d'urane, s'il n'y avait pas de verre vert devant la lampe, on ne trouverait qu'un nombre qui serait 0,1363 . 0,3 = 0,041 par rapport à la lumière prise pour unité. Comme d'un autre côté la bougie seule donne 0,50, on voit donc que l'éclat de la lumière émise par le phosphate d'urane excité par les rayons solaires réfléchis est les $\frac{0,041}{0,500} = 0,082$ de celui de la partie moyenne de la flamme de la bougie. Quand on pense qu'à l'aide d'une lentille on peut concentrer la lumière solaire incidente de façon à ce que l'éclat intrinsèque de la substance impressionnée dans le phosphoroscope soit au moins cent fois plus fort, ainsi qu'on l'a dit antérieurement, on voit que l'éclat de cette substance ainsi excitée serait au moins égale à 8 fois celui d'une bougie. Cette détermination donne une idée de la puissance de l'intensité lumineuse qui peut être observée dans le phosphoroscope.

Il serait intéressant de connaître quel est le rapport de l'intensité de la lumière de la bougie à celle de la lumière du soleil; on pourrait y arriver d'une manière indirecte au moyen des évaluations données par Bouguer et Wollaston; néanmoins, je citerai le résultat d'une détermination faite avec l'appareil précédent, quoiqu'il ne soit qu'approximatif, car l'énorme différence d'intensité qui existe entre les lumières comparées ne permet pas de compter d'une manière certaine sur l'évaluation faite à l'aide de ce photomètre destiné aux recherches spéciales qui font l'objet de ce travail; il faudrait savoir en effet si la loi sur laquelle est foudé cet appareil, se vérifie encore avec des angles aussi petits que 15 à 20 minutes.

On a mis à la place du phosphoroscope et à la hauteur du corps que l'on observait précédemment, un écran percé d'une très-petite ouverture que l'on a éclairé avec les rayons

solaires réfléchis; on a dirigé vers cette ouverture le tube AB du photomètre (*fig.* 1 et 2); on a placé du côté CD successivement la lampe L et la bougie B, puis on a tourné les prismes de Nicol, de façon à ce que l'intensité de l'image de l'ouverture éclairée par le soleil fût égale à celle des autres sources lumineuses. On a eu successivement :

	Angle du photomètre.	Carré du sinus de l'angle.
Avec la lampe...............	0°48′	0,00019494
Avec la bougie...............	0°15′	0,00001904

D'après les notations adoptées plus haut, en appelant S l'éclat intrinsèque du soleil après la réflexion, on a

$$L.6 = S.\alpha \sin^2(0°48') \quad \text{et} \quad B.6 = S.\alpha . \sin^2 15'.$$

On voit d'abord que la valeur du rapport de l'éclat de la lampe à celui de la bougie est peu différent du rapport qui a été donné précédemment, puisque les deux équations étant divisées terme à terme donnent

$$\frac{L}{B} = \frac{\sin^2 48'}{\sin^2 15'} = 10,2$$

au lieu de 10 trouvé plus haut.

On a ensuite pour l'éclat de la bougie comparée à celle du soleil :

$$B = S\,\frac{\sin^2(0°\,15')}{\sin 73°} = 0,00002.$$

C'est-à-dire que l'éclat du soleil vu par réflexion sur le miroir de l'héliostat serait à peu près celui de 50000 bougies. Comme on a vu plus haut que l'éclat de la lumière émise par le phosphate d'urane excité par les rayons solaires réfléchis était de 0,08 environ de celui de la bougie, il serait donc de $0,00002 \times 0,08$ de celui du soleil, c'est-à-dire 0,0000016 ou un peu plus de $1\frac{1}{2}$ millionième de l'éclat de la lumière solaire incidente excitatrice. Telle est la limite du degré d'excitation des corps les plus lumineux

par phosphorescence par rapport à la lumière solaire active.

Cette détermination, je le répète encore, n'est que bien approximative, car on a été obligé de comparer des lumières d'inégale couleur, ce qui ne saurait se faire avec exactitude; il ne faut la considérer que comme donnant seulement une limite supérieure, car dans la plupart des cas, l'intensité de la lumière émise par les corps, comparée à celle de la lumière incidente, est bien inférieure à la valeur précédente. D'un autre côté, comme on l'a vu précédemment, cette détermination se rapporte à la lumière solaire, et avec d'autres sources lumineuses ou même avec les rayons différemment réfrangibles de la lumière solaire elle-même, on pourrait obtenir d'autres résultats; en effet, des rayons qui agissent peu et pour ainsi dire point sur la rétine, comme les rayons extra-violets, peuvent exciter très-vivement les corps, tandis que des rayons jaunes ou rouges très-lumineux peuvent se comporter comme inactifs par rapport à la plupart des substances impressionnables.

§ III. — *Vitesse de déperdition de la lumière émise par un corps en vertu de son action propre et après l'insolation, quand l'émission est de très-courte durée et se trouve inférieure à une seconde de temps. Pouvoir émissif et capacité des différents corps pour la lumière.*

On a vu précédemment que quand un corps vient d'être insolé et se trouve subitement placé dans l'obscurité, il émet de la lumière et cela pendant un temps plus ou moins long suivant sa nature et son état physique; cette extinction peut avoir lieu après une fraction de seconde, comme avec la plupart des corps placés dans le phosphoroscope, ou bien après plusieurs heures comme avec les sulfures alcalino-terreux. Mais la loi d'extinction est-elle la même pour tous les corps; ne varie-t-elle pas avec l'inten-

sité de la lumière active? Telles sont les premières questions qui sont à étudier.

On conçoit que l'on peut représenter l'action moléculaire communiquée au corps par la lumière, pendant un temps déterminé, par une quantité qui dépend du pouvoir absorbant de ce corps et de sa capacité pour la lumière; en outre, une fois l'action transmise au corps, celui-ci en vertu de son pouvoir émissif peut émettre des rayons de différentes longueurs d'onde. D'après cela, la capacité et le pouvoir émissif ou absorbant devraient se rapporter à l'action totale de la lumière; mais en raison même de la diversité des effets produits, et comme l'on n'étudie dans ce travail que les questions qui sont relatives aux effets de phosphorescence, je me servirai ci-après de ces deux expressions qui ne devront se rapporter qu'à la phosphorescence des corps ou émission lumineuse en vertu de l'action propre de ceux-ci.

La rapidité d'émission des rayons doit dépendre du pouvoir émissif du corps et de sa capacité; mais un certain nombre de corps émettant des rayons de durée inégale, soit de même nuance, soit de couleur différente, doivent présenter des effets complexes puisque la capacité et le pouvoir émissif, varient dans le même corps, pour ces divers rayons. Néanmoins, avec le plus grand nombre des corps, on n'observe pas de changements de couleur dans le phosphoroscope ou du moins un des effets lumineux domine tellement les autres, que la détermination des intensités lumineuses se fait comme si les couleurs ne changeaient pas pendant l'expérience. La température fait également varier les éléments qui entrent dans l'expression de la rapidité de l'extinction de la lumière du corps; mais il n'en sera question que plus loin, et l'on supposera ici que les corps restent à la température ambiante.

On supposera également dans ce qui va suivre que les corps sont impressionnés par la lumière blanche du soleil,

et qu'ils émettent pendant leur extinction des rayons de même couleur quoique d'une nuance différente de celle des rayons actifs; les corps qui vont être soumis à l'expérience se trouvent réaliser cette seconde condition.

La supposition la plus simple que l'on puisse faire est d'admettre que la loi de l'extinction lumineuse des corps est analogue à celle qui exprime leur refroidissement quand ils sont échauffés ; or, sans connaître la loi exacte, on peut supposer que pour de faibles différences d'intensité lumineuses et alors que l'émission a lieu dans l'obscurité, une expression qui se borne au premier terme d'une série exponentielle, comme la formule dite *formule de Newton*, peut rendre compte des résultats des expériences.

Dans cette hypothèse, soient I_0 l'intensité des rayons actifs incidents, et i_0 l'intensité de la lumière émise par le corps quand le maximum est atteint, au moment où la lumière I cesse d'agir et où le corps se trouve subitement placé dans l'obscurité. Soient deux quantités constantes E et C qui représentent le pouvoir émissif de la partie du corps qui émet de la lumière et sa capacité pour la lumière ou le pouvoir qu'il possède d'exiger une somme d'action plus ou moins forte de la portion de l'agent lumineux qui agit sur lui, pour donner, par phosphorescence, une émission de rayons d'une intensité déterminée. Quant au pouvoir absorbant, on peut le regarder comme égal au pouvoir émissif. On suppose que le corps est d'une dimension très-petite et que son épaisseur est telle, que tous ses points ont en même temps la même intensité lumineuse; on admet encore que la lumière émise dans les différentes directions par rapport à sa surface possède au même instant la même intensité, c'est-à-dire que l'épaisseur de la surface extrême du corps ne modifie pas la loi d'émission. Cette supposition n'est pas rigoureusement exacte, mais la formule à laquelle on est conduit permet de comparer les effets produits lorsque la lumière est émise toujours dans une même

direction par rapport à la surface, direction qui dans ces expériences est la normale à la surface de sortie des rayons lumineux. On peut se borner à chercher quel est l'effet produit par une molécule du corps ou par un espace qui aurait la même étendue dans toutes les expériences comparatives, afin de n'avoir point à introduire dans le calcul l'étendue et la masse du corps.

La vitesse de déperdition de la lumière, dans l'hypothèse précédente, sera proportionnelle à l'intensité lumineuse du corps, puisque ce dernier étant dans l'obscurité ne reçoit plus de lumière; elle sera donc égale à $-\frac{E}{C}i$, et on aura

(1) $$V = \frac{di}{dt} = -\frac{E}{C}\,i,$$

t étant le temps compté depuis l'origine de l'extinction du corps.

On peut faire $\frac{E}{C} = a$ (nous verrons revenir par la suite le coefficient a qui est proportionnel au rapport du pouvoir émissif à la capacité des corps pour la lumière); l'équation (1) devient alors

$$\frac{di}{dt} = -ai.$$

Intégrant cette équation et déterminant la constante arbitraire qui s'introduit par la condition que l'on ait $i = i_0$ pour $t = 0$, on obtiendra

(2) $$i_t = i_0\,e^{-at},$$

i_t étant l'intensité lumineuse du corps après le temps t; e désigne ici la base des logarithmes népériens; mais rien n'empêche de supposer $e = 10$, car cela revient évidemment à multiplier le coefficient a par l'inverse du module des logarithmes vulgaires, c'est-à-dire, par une constante qui

reste la même dans toutes les déterminations expérimentales.

Voyons si cette formule rend suffisamment compte des résulats de l'expérience.

Il est nécessaire de pouvoir maintenir les phosphoroscopes en rotation avec une vitesse uniforme, afin de déterminer, avec le photomètre, l'intensité lumineuse correspondant à une vitesse donnée, c'est-à-dire à un intervalle de temps connu qui sépare l'instant de l'insolation du corps du moment de l'observation. Si la vitesse de rotation est uniforme, comme l'intensité de la lumière incidente ne change pas dans un intervalle de temps très-court, l'intensité lumineuse sera également uniforme.

Pour maintenir la vitesse constante pendant la durée d'une expérience, j'ai d'abord adapté sur l'axe des phosphoroscopes un tambour autour duquel était enroulée une corde; cette corde passait autour d'une poulie suspendue au haut de la chambre noire, et à l'aide d'une autre poulie mouflée, faisait tourner le phosphoroscope au moyen d'un poids. Une palette mobile avec l'appareil, faisant volant par la résistance de l'air, rendait la rotation uniforme. Ce procédé est exact, mais peu expéditif et demande certaines précautions.

J'ai fait également usage du moyen qui consiste simplement à faire mouvoir la manivelle du phosphoroscope à la main, en ayant soin que l'opérateur, dans chaque expérience, suive le mouvement d'un pendule dont on fait varier la longueur; une autre personne suit avec un compteur à pointage le mouvement du phosphoroscope et marque la vitesse de chaque tour de la manivelle; quand l'intensité de la lumière émise par le corps dans le phosphoroscope est constante, on note à l'aide du compteur la vitesse de rotation au moment de l'observation. Ce moyen nécessite plusieurs opérateurs; mais il m'a donné des résultats parfaitement comparables, et qui ont concordé avec ceux trouvés

par la précédente méthode; je dois même ajouter qu'un phosphoroscope mis en mouvement par un fort mouvement d'horlogerie n'a pas donné de résultats plus précis.

Dans les expériences dont les résultats sont indiqués plus loin, on a donné en secondes de temps la vitesse du grand axe du phosphoroscope, et on en a déduit le temps t qui sépare l'instant où l'insolation cesse, du moment de l'observation moyenne, en millième de seconde, comme on l'a dit, § I, p. 8.

Ainsi l'expérience donne les intensités lumineuses i, i', i'', etc., quand les temps qui séparent l'insolation du moment de l'observation sont t, t', t'', évalués en millièmes de seconde.

Si la loi énoncée plus haut est exacte, on doit avoir d'après la formule (2)

$$(3) \qquad \log i = \log i_0 - at, \quad \log i' = \log i_0 - at', \ldots,$$

d'où

$$\frac{\log i - \log i}{t' - t'} = a, \quad \frac{\log i'' - \log i'}{t' - t''} = a, \ldots,$$

c'est-à-dire que la différence entre les logarithmes des intensités lumineuses doivent être proportionnelles aux différences des temps, et que leur rapport doit donner précisément le coefficient a.

Les expériences suivantes ont été faites avec différents composés d'uranium, le verre d'urane, le double phosphate d'urane et de chaux, le double sulfate de potasse et d'urane et l'azotate d'urane :

Verre d'urane vu avec le phosphoroscope n° 1 (rayons solaires, 7 mai 1860).
La lumière émise est verte.

INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE SOLAIRE INCIDENTE.	OBSERVATION DU TEMPS. Temps d'un tour du grand axe du phosphoroscope, en secondes.	Temps *t* qui sépare le moment de l'insolation de celui de la vision, en millièmes de seconde.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR LE CORPS. Angle donné par le photomètre.	Angle du photomètre. (Par le calcul)	Double du logarithme du sinus de l'angle observé.	VALEUR MOYENNE de *a*.
Rayons solaires simplement réfléchis, l'intensité est supposée 1.	s 2,34	1,5444	° ' 5.00	° ' 4.35	1,8805920	0,5878
	1,66	1,0956	5.50	6.13	2,0140872	
	1,32	0,8712	7.15	7.15	2,2021116	
Rayons déjà concentrés, 3,27	3,34	2,2044	6.35	5.16	2,1187344	0,5756
	1,82	1,2012	9.12	10.18	2,4075948	
	1,49	0,9834	11.55	11.55	2,6297930	
Rayons concentrés, 15,00	10,00	6,6000	0.50	0.37	0,3253616	0,5756
	7,20	4,7520	2.25	2.07	1,2499306	
	2,80	1,8480	13.15	14.42	2,7204308	
	1,94	1,2804	20.55	21.39	3,1053602	
	1,40	0,9240	27.55	27.55	3,3408384	
Id., rayons plus concentrés, 73,00	8,00	5,2800	4.00	4.26	1,6871690	0,4924
	7,20	4,7520	5.20	5.59	1,936497	
	4,63	3,0558	17.47	15.51	2,9697902	
	3,02	1,9932	30.15	29.52	3,4054714	
	2,42	1,5972	38.10	38.36	3,5819082	
	1,52	1,0032	60.55	60.55	3,8829370	
Au foyer de la lentille, 110,02	7,00	4,6200	8.20	7.14	2,3223278	0,5409
	5,00	3,3000	17.20	16.39	2,9482292	
	2,40	1,5840	57.35	56.26	3,8528620	
	1,96	1,2936	90.00	90.00	4	
						Moy. 0,5546

Double phosphate d'urane et de chaux; phosphoroscope n° 1. Rayons solaires (23 mai 1860). *La lumière émise est verte.*

INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE INCIDENTE.	TEMPS. Temps d'un tour du grand axe du phosphoroscope, en secondes.	TEMPS. Temps *t* qui sépare le moment de l'insolation de celui de la vision, en millièmes de seconde.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR LE CORPS. Angle donné par le photomètre.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR LE CORPS. Angle du photomètre. (Par le calcul.)	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR LE CORPS. Double du logarithme du sinus de l'angle observé.	VALEUR MOYENNE de *a*.
Rayons solaires simplement réfléchis. Intensité, 1.	4s,20	2,7720	1°58'	1°57'	1,0710456	0,8030
	2,54	1,6764	5.18	5.22	1,9310674	
	1,62	1,0692	9°25'	9.25	2,4276352	
Id., plus concentrés. Intensité, 2,96.	4,70	3,1020	2.30	2.28	1,2793592	0,8015
	2,72	1,7952	8.37	8.18	2,3511568	
	1,54	1,0164	17.13	17.13	2,9425420	
Id., plus concentrés. Intensité, 10,19.	4,60	3,0360	4.30	4.36	1,7892866	0,8182
	2,24	1,4784	18. 5	20.22	2,9838432	
	1,82	1,2012	27. 5	26.52	3,3165684	
	1,40	0,9240	35.55	35.55	3,5366960	
Près du foyer de la lentille. Intensité, 13,22.	4,30	2,8380	5.30	5.31	1,9631458	0,8599
	2,60	1,7160	17.10	17. 0	2,9400922	
	2,00	1,3200	25.30	25.30	3,2721938	
					Moy.	0,8206

Le soleil diminue d'éclat; on ne peut plus observer. Pendant cette dernière série d'observations la lumière a été moins vive qu'auparavant, ce qui explique la faible intensité 13,22 trouvée pour la lumière concentrée près du foyer de la lentille.

Double sulfate d'urane et de potasse (23 juin 1860). *La lumière émise est verte.*

INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE SOLAIRE INCIDENTE.	TEMPS.		INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE.		VALEUR MOYENNE de *a*.
	Temps d'un tour du grand axe du phosphoroscope, en secondes.	Temps qui sépare l'insolation de l'instant de la vision, en millièmes de seconde.	Angle donné par le photomètre.	Double du logarithme du sinus de l'angle.	
Rayons solaires simplement réfléchis. Intensité 1.	s 3,00	1,9800	° ′ 2.20	1,2194682	1,4227
	2,10	1,3860	5. 0	1,8805920	
	1,60	1,0560	9.19	2,4184448	
	1,20	0,7920	15.12	2,8372296	
Rayons concentrés avec une lentille. Intensité 2,79.	3,40	2,2440	1.57	1,0636562	1,4712
	2,12	1,3992	8.22	2,3257706	
	1,60	1,0560	16.47	2,9210540	
	1,28	0,8448	22.30	3,1656794	
Rayons plus concentrés. Intensité 9,74.	4,20	2,7720	2.57	1,4230150	1,2667
	2,72	1,7952	14.22	2,7893458	
	1,80	1,1880	30.12	3,4031704	
	1,20	0,7920	70.37	3,9493026	
Rayons près du foyer.	4,02	2,6532	2.54	1,4081798	"
	2,08	1,3728	10.22	2,5102888	
	1,80	1,1880	24.27	3,2337888	
				Moy.	1,3869

Des nuages passent devant le soleil et l'intensité lumineuse est très-variable; on est obligé d'interrompre l'expérience.

Azotate d'urane. La lumière émise est verte.

INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE SOLAIRE INCIDENTE.	TEMPS. Temps d'un tour du grand axe du phosphoroscope, en secondes.	TEMPS. Temps qui sépare l'insolation de l'instant de la vision, en millièmes de seconde.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE. Angle donné par le photomètre.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE. Double du logarithme du sinus de l'angle.	VALEUR MOYENNE de a.
Première série d'expériences (22 mai 1860).					
	s		° ′		
Rayons solaires réfléchis. Intensité 1.	9,00	5,9400	1.35	0,8827888	0,3530
	4,50	2,9700	5.15	1,9228576	
	2,64	1,7424	10. 8	2,4907264	
	1,80	1,1180	11.45	2,6177336	
Intensité plus grande = 5,97.	10,00	6,6000	2.30	1,2793592	0,4136
	5,48	3,6168	7.45	2,2597078	
	3,30	2,1780	15.10	2,8353674	
	2,36	1,5576	22.38	3,1705432	
	1,60	1,0560	29.15	3,3779446	
Intensité = 32,12.	10,60	6,9960	2.45	1,3620866	0,4394
	5,68	3,7488	14.38	2,8049778	
	2,78	1,8348	41.05	3,6353370	
	1,76	1,1616	90. ?	4	
				Moy.	0,4020

On ne peut concentrer la lumière au delà, car les intensités lumineuses ne sont plus mesurables.

Deuxième série (4 juillet 1860).					
Rayons solaires simplement réfléchis. Intensité 1.	5,00	3,3000	4. 5	1,7050490	0,4455
	3,20	2,1120	7.40	2,2503744	
	1,8	1,1880	12.10	2,6475604	
Lumière plus intense. Intensité = 3,06.	5,60	3,696	6.28	2,1032708	0,4212
	3,72	2,4552	12.35	2,6763524	
	1,84	1,2144	22. 7	3,1515156	
Plus près du foyer de la lentille. Intensité = 44,55.	9,00	5,9400	7.40	2,2503744	0,4515
	6,50	4,2900	27.55	3,3408384	
	3,08	2,0328	67.50	3,9333066	
				Moy.	0,4391
				Moyenne...	$a = 0,4207$

Avec une grande vitesse du phosphoroscope l'intensité lumineuse est trop grande.

Si l'on examine d'abord les résultats obtenus avec le verre d'urane, on voit que l'on a fait successivement cinq séries d'expériences : la première avec les rayons solaires simplement réfléchis sur le miroir de l'héliostat ; l'intensité des rayons solaires incidents est représentée par 1. On n'a pu faire qu'un petit nombre de déterminations ; car l'intensité lumineuse observée, i, est assez faible. On a concentré alors successivement avec une lentille les rayons solaires, et les intensités ont été 3,27, 15,00, 73,00, 110,02, par rapport à la première. Ces intensités ont été données dans chaque série d'expériences par les valeurs de i_0 d'après la formule (3) p. 41, et une fois que l'on a eu a. Le rapport des valeurs trouvées à celle de la première expérience a conduit aux nombres précédents ; car on a vu, dans le § II, que l'intensité des rayons actifs est proportionnelle à l'intensité des rayons émis.

La valeur moyenne de a a été calculée dans chaque expérience et l'on reconnaît, d'après ces tableaux, qu'elle est peu différente en passant d'une détermination à la suivante. On voit aussi qu'avec les deux premiers corps on a calculé les angles que le photomètre devrait donner, si dans chaque série de déterminations on adoptait la valeur de a indiquée à côté ; ces valeurs diffèrent un peu des nombres observés, mais de façon à ne pas dépasser les limites dues aux erreurs du procédé photométrique.

Les séries d'expériences faites avec les autres substances ont conduit à la même conclusion ; on remarque cependant que tantôt la valeur du coefficient a va en augmentant lorsque l'intensité lumineuse incidente augmente beaucoup, tantôt elle diminue un peu. Cette variation doit provenir, en dehors des erreurs d'observation, de ce que chaque série d'expériences ayant une durée de vingt ou trente minutes au moins, l'intensité lumineuse solaire va en augmentant, ou en diminuant, et cela suivant l'heure du jour et l'état de l'atmosphère. En somme, l'on peut admettre que la valeur

du rapport *a* entre le pouvoir émissif et la capacité des corps ne change pas, pour un même corps, quand la lumière excitatrice solaire varie de 1 à 100.

On voit aussi, d'après ce qui précède, que pour les composés d'uranium qui ont sensiblement même nuance, les valeurs de *a* sont bien différentes.

Les expériences suivantes ont été faites en se servant d'alumine (coryndon) que l'on a placée successivement dans les phosphoroscopes n°s 1 et 3, puis ensuite au moyen d'un rubis bien lumineux par phosphorescence et d'un fragment d'alumine opaque provenant de la calcination de l'acétate d'alumine à une haute température :

Alumine, coryndon rouge amorphe (rubis) légèrement translucide. La lumière émise est rouge. (6 juillet 1860.)

APPAREILS.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE SOLAIRE INCIDENTE.	TEMPS. Temps d'un tour du grand axe du phosphoroscope, en secondes.	TEMPS. Temps qui sépare l'insolation de l'instant de la vision, en millièmes de seconde.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE. Angle donné par le photomètre.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE. Double du logarithme du sinus de l'angle.	VALEUR MOYENNE de *a*.
Phosphoroscope n° 1 à quatre ouvertures.	Environ 4 fois l'intensité de la lumière solaire incidente.	s 20,0	13,2000	° ′ 7. 0	2,1717890	0,0691
		11,0	7,2600	9.55	2,4721452	
		6,5	4,2900	13.40	2,7468278	
	Intensité, 7,1.	22,0	14,5200	12.35	2,6763524	0,0743
		16,0	10,5600	22. 0	3,1471504	
		10,0	6,6000	29.20	3,3801966	
		3,0	1,9800	38.50	3,5946142	
	Intensité, 29,4.	20,0	13,2000	30.15	3,4044714	0,0889
		15,0	9,9000	50.25	3,7737692	
		10,0	6,6000	90. 0	4	
					Moy. $a = 0,0774$	
Phosphoroscope n° 3 à une ouverture.	Au foyer de la lentille (1re expérience).	7,7	19,6042	4. 0	1,6871690	0,0882
		5,4	13,7486	7.10	2,1921230	
		3,5	8,9110	11.30	2,5993106	
		2,0	5,0920	16.20	2,8981080	
	Id. (2e expérience).	6,7	17,8220	5.25	1,9499248	0,0786
		4,0	10,1840	11.40	2,6116378	
		2,2	5,6012	16. 0	2,8806762	
	Id. (3e expérience).	7,7	19,6042	4.20	1,7565708	0,0707
		4,0	10,1840	11.55	2,6297930	
		2,33	5,9322	16.50	2,9235632	
		1,65	4,2009	18.20	2,9953648	
					Moy. $a = 0,0791$	

Alumine. Coryndon rouge taillé, transparent (rubis). — Alumine opaque, en fragment très-mince, provenant de la calcination de l'acétate d'alumine. Lumière rouge. — Phosphoroscope n° 1.

SUBSTANCES.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE SOLAIRE INCIDENTE.	TEMPS. Temps d'un tour du grand axe du phosphoroscope en secondes.	TEMPS. Temps qui sépare l'insolation de l'instant de la vision, en millièmes de seconde.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE. Angle donné par le photomètre.	INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE. Double du logarithme du sinus de l'angle	VALEUR MOYENNE de a.
		s		° ′		
Coryndon transparent, rubis.	Au foyer de la lentille (Expérience du 30 avril 1860).	29,00	19,1400	8.27	2,3343172	0,0795
		15,00	9.9000	19.20	3,0398224	
		7,20	4,7520	34.25	3,5044150	
		4,04	2,6664	42.10	3,6538196	
	29 juin 1860.	13,70	9,0420	4.50	1,8512178	0,0764
		9,30	6,1380	7, 5	2,1820164	
		5,08	3,3528	8.25	2,3309088	
		16,00	10,8[illegible]0	4.40	1,8208078	
		5,28	3,4848	8.25	2,3309098	
	La lentille était à une distance telle, que la lumière avait 3 fois plus d'intensité que les rayons solaires simplement réfléchis.					
	Lumière plus concentrée. Intensité = 49,8.	31,00	20,4600	7. 0	2,1717890	0,0857
		21,20	13,9920	12. 5	2,6416800	
		9,70	6,4020	22.45	3,1747730	
		30,00	19,8000	6. 0	2,0384692	
		12,00	7,9200	20.50	3,1020474	
		4,80	3,1680	26.45	3,3066150	
		3, 6	2,3760	32.15	3,4544552	
	Id., près du foyer de la lentille, 65,7.	32,00	21,1200	9.50	2,4648880	0,0751
		18,00	11,8800	18.15	2,9915432	
		12,40	8,1840	26.40	3,3041042	
		7,00	4,6200	39.20	3,6039470	
		3,75	2,4750	50.30	3,7748122	
					Moy. $a = 0,0792$	
Alumine opaque provenant de la calcination de l'acétate.	Lumière concentrée près du foyer de la lentille.	20,50	13,5300	8.50	2,3725604	0,0821
		11,50	7,5900	16.50	2,9235632	
		7,00	4,6200	19.35	3.0505498	
		4,53	2,9898	24 25	3,2326764	
	Au foyer de la lentille.	15,50	10,2300	11.50	2,6237852	0,0853
		8,60	5,6760	15.30	2,8537976	
		3,88	2,5608	24.30	3,2354540	
					Moy. $a = 0,0837$	

On voit, d'après ces résultats, que la disposition du phosphoroscope ne fait rien à la détermination du rapport a. On reconnaît en outre que l'alumine amorphe et préparée aussi pure que possible donne pour la valeur de a un nombre à peu près semblable à celui que présente le coryndon naturel cristallisé, bien que l'intensité de la lumière émise, à égalité d'action excitatrice, soit bien différente. Cette remarque est très-importante, car elle montre que la nature du corps exerce, seule, une influence sur la loi du décroissement de la lumière, et que le rapport du pouvoir émissif à la capacité du corps doit rester constant, de même que la composition de la lumière émise reste constante, comme je l'ai prouvé dans le troisième Mémoire cité précédemment (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 126); quant à l'intensité de la lumière que le corps peut émettre dans des conditions déterminées, elle peut varier et dépend de circonstances qui échappent à nos investigations.

Ces divers résultats viennent à l'appui de l'hypothèse sur la déperdition de la lumière faite au commencement de ce paragraphe. Mais, en réalité, on ne peut affirmer que l'exponentielle $I = e^{-at}$ soit l'expression exacte de la loi de déperdition de la lumière en vertu de l'action propre des corps, de même qu'elle ne donne pas exactement le refroidissement de ces mêmes corps, mais on peut la regarder comme une formule empirique rendant suffisamment compte des résultats des expériences, et cela quand l'intensité lumineuse active varie entre 1 et 110 fois celle de la lumière solaire incidente; car les erreurs du procédé photométrique employé peuvent expliquer les différences entre les nombres calculés et ceux qui sont déduits de l'expérience : d'un autre côté, tous les corps qui sont lumineux dans le phosphoroscope ne présentent pas des effets semblables; le nombre de ceux qui conduisent à des résultats que l'on peut calculer à l'aide de l'exponentielle citée plus

haut doit être assez grand, mais, comme l'évaluation des intensités lumineuses exige une certaine intensité de la lumière émise, on n'a pu faire la comparaison qu'au moyen des corps les plus impressionnables. Le tableau qui va être cité plus loin, p. 53, renferme les résultats obtenus avec un certain nombre d'entre eux. On verra du reste dans le paragraphe suivant quels sont les effets que présentent les corps qui offrent une émission de rayons de différentes réfrangibilités suivant la vitesse du phosphoroscope, comme le diamant, la fluorine, certaines variétés de chaux phosphatée, etc., ou bien une émission lumineuse de longue durée comme les sulfures alcalino-terreux.

Les corps dont la persistance des impressions lumineuses est plus petite que celle des substances énoncées dans le tableau indiqué ci-après n'ont pu être examinés. Bien que le phosphoroscope n° 4, décrit p. 12, dont la rapidité de rotation est beaucoup plus grande que celle des autres appareils, ait permis de rendre quelques corps lumineux, comme les platinocyanures de potassium et de calcium, cependant la petite dimension des fragments qui y sont placés et le peu de lumière que l'on peut concentrer sur eux ne m'a pas permis de faire d'une manière précise la détermination des intensités lumineuses. D'un autre côté, il y a des corps, tels que la dissolution de bisulfate de quinine et celle de chlorophylle, qui même dans cet appareil ne m'ont pas paru lumineux ; ce résultat prouve seulement que la persistance des impressions lumineuses sur ces corps est moindre que celles que l'on peut déduire des déterminations expérimentales que j'ai faites.

Si l'on admet que l'exponentielle $i_t = i_0 e^{-at}$ représente d'une manière satisfaisante l'intensité lumineuse i_t après le temps t, on pourrait en conclure approximativement la quantité totale de lumière émise par le corps lumineux, quantité qui est égale à celle qu'il a reçue et qui mesure par conséquent la somme d'action communiquée au

corps par l'agent lumineux. Il faut admettre toutefois que ce corps a une dimension très-petite et que le passage de la lumière, qui a pénétré à une certaine profondeur au travers de la couche superficielle du corps ne modifie pas son intensité. D'après cette supposition, cette quantité de lumière Q serait donnée par l'intégrale de la différentielle $i_t dt$, prise depuis $t = 0$, jusqu'à $t = \infty$: on aurait donc

$$(4) \qquad Q = \int_0^\infty i_0 e^{-at} dt = \frac{i_0}{a},$$

c'est-à-dire que cette quantité serait égale au rapport de l'intensité de la lumière émise à l'origine de l'extinction, au coefficient a.

Pour montrer entre quelles limites peuvent varier ces quantités, on a placé dans le tableau suivant, à côté des corps dont les noms se trouvent indiqués, la valeur du coefficient a, puis ensuite celle de i_0 que l'on a calculé d'après l'intensité lumineuse déduite de la formule (2), p. 39, et d'après la valeur de a. Dans la première série d'expériences on a rapporté les intensités i_0 à celle donnée par l'azotate d'urane, et dans la deuxième série à celle d'un corindon rubis très-lumineux ; enfin, bien que les nuances orangées données par les deux corps placés dans la troisième série soient différentes de la couleur rouge que donne le rubis, on a pris encore l'intensité de cette couleur rouge pour unité.

En somme, la valeur de a est indépendante de l'intensité lumineuse du corps, et représente avec toutes les substances renfermées dans le tableau le rapport du pouvoir émissif à la capacité du corps pour la lumière, tandis que les valeurs de i_0 et de $\frac{i_0}{a} = Q$ ne peuvent être comparées qu'entre celles d'une même série, les unités de comparaison n'étant pas les mêmes, les épaisseurs des corps avec lesquels on a opéré ont été prises les mêmes autant que possible.

CORPS IMPRESSIONNABLES	Valeur du coefficient *a*, l'unité de temps étant de 1 millième de seconde.	Intensité maximum de la lumière émise au maximum de vitesse du phosphoroscope.	VALEUR DE $\frac{i}{a}$.	OBSERVATIONS.
Première série; la lumière émise est de teinte verte.				
Uranite naturelle (peu lumineuse)	1,4975	"	"	L'intensité *i* donnée par l'azotate d'urane est supposée égale à 100 (la lumière verte émise par ces substances est variable de teinte).
Carbure d'hydrogène à teinte des sels d'urane	1,4363	0,062	0,0431	
Double sulfate d'urane et de potasse	1,3869	64,240	46,311	
Double phosphate d'urane et de chaux	0,8206	138,750	169,083	
Perchlorure d'uranium et de potassium	0,7682	16,950	22,064	
Verre d'urane	0,5546	13,587	24,499	
Azotate d'urane	0,4207	100,000	237,700	
Double fluorure d'uranium et de potassium	0,3256	68,104	209,165	
Verre (crown ordinaire)	0,0436	0,184	4,220	
Chaux phosphatée violette	0,0263	0,992	37,723	
Deuxième série; la lumière émise est de couleur rouge.				
Topaze jaune transparente	0,5546	0,124	0,223	L'intensité *i* donnée par l'alumine (rubis transparent) est supposée égale à 100 (la lumière rouge émise par ces substances est sensiblement de même teinte.)
Silicate d'alumine (disthène)	0,2295	1,022	4,453	
Alumine (rubis)	0,0791	100,000	1264,222	
Aluminate de magnésie (spinelle octaèdre)	0,0094	25,685	2732,447	
Troisième série; la lumière émise est de couleur jaune-orangé.				
Leucophane	0,01470	0,777	52,857	La lumière jaune-orangé est à peu près de même nuance pour ces deux corps. Bien que la teinte rouge précédente soit très-différente, cependant on a essayé de rapporter les intensités des lumières émises par ces deux corps à celle de l'alumine (rubis).
Carbonate de chaux lumineux orangé (variété prismatique)	0,00507	6,146	1212,228	

On reconnaît à l'inspection de ce tableau que le corps qui présente la valeur la plus petite du coefficient a qui ait pu être déterminée au moyen des phosphoroscopes dont j'ai fait usage est le spath d'Islande; elle est $a = 0{,}00507$. Certains composés d'uranium donnent un nombre 300 fois plus fort, et des corps organiques, comme le bisulfate de quinine, donnent des valeurs plus élevées que je n'ai pu déterminer avec les appareils dont j'ai fait usage.

On doit attacher plus d'importance à l'examen du coefficient a, qui ne dépend que de la nature du corps soumis à l'expérience, qu'à celui des quantités i_0 et Q, car celles-ci sont essentiellement variables suivant des circonstances que l'on ne peut souvent apprécier, et la dernière (la quantité Q) est donnée par une expression basée sur des suppositions qui n'ont pas été complétement vérifiées par expérience.

La valeur de a est déterminée par rapport à l'unité de temps, qui est ici $0'',001$. Si l'unité de temps était 1 seconde, il faudrait multiplier a par 1000, et diviser par conséquent $\frac{1}{a}$ ou Q par le même nombre (*).

(*) On doit remarquer que le temps nécessaire pour qu'un corps soumis à l'insolation arrive au maximum d'effet indiqué par expérience dans le § II, est sensiblement en raison inverse de a, c'est-à-dire qu'il est sans erreur bien grande proportionnel à $\frac{1}{a}$.

Bien que l'on ne connaisse pas la loi d'admission de la lumière par le corps, depuis le moment où il devient actif jusqu'à l'instant où son état lumineux est stationnaire, l'intensité lumineuse i à cet instant est proportionnelle à l'intensité I de la lumière excitatrice. Or, si l'on nomme θ le temps nécessaire pour que cet instant soit atteint, θ étant toujours très-petit et inférieur à une fraction de seconde, on peut supposer que la somme d'action reçue par le corps sera proportionnelle d'une part à l'intensité I de la lumière excitatrice, et d'autre part au temps θ lui-même; et comme I est proportionnel à i comme on l'a vu, cette somme d'action sera alors proportionnelle au produit θi. Mais d'un autre côté, cette somme d'action étant égale à la quantité de lumière que le corps émet, peut être évaluée approximativement, ainsi qu'on l'a vu plus haut, comme proportionnelle à $\frac{i}{a}$; on

§ IV. — *Vitesse de déperdition de la lumière quand l'émission lumineuse du corps est de longue durée, c'est-à-dire supérieure à une seconde de temps. Effets présentés par les phosphores artificiels (sulfures alcalino-terreux).*

Lorsque les matières impressionnables présentent une persistance dans l'impression lumineuse qui peut durer plus d'une seconde, et quand les rayons de diverse réfrangibilité qu'elles émettent ont des durées inégales, l'exponentielle citée plus haut ne peut plus représenter d'une manière satisfaisante les résultats des expériences; les effets donnés par le diamant, le spath fluor et une variété de phosphate de chaux viennent à l'appui de cette conclusion. Les diamants sont ordinairement jaunes pour une faible vitesse du phosphoroscope, puis en général deviennent bleus; j'ai choisi pour les expériences dont on parlera ci-après un diamant en forme de sphère dont il a déjà été question dans le troisième Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 65), et appartenant

---

aura donc

$$i\theta = k\frac{i}{a},$$

c'est-à-dire

$$\theta = k.\frac{1}{a},$$

k étant un coefficient constant.

D'après le tableau de la page 53, le nombre a depuis les sels d'urane jusqu'au carbonate de chaux varie de 1,5 à 0,005, en prenant le millième de seconde pour unité de temps; on voit donc que $\frac{1}{a}$ variera dans le rapport de 1 à 300, et s'il ne faut qu'une très-petite fraction de seconde pour que le calcaire atteigne son maximum d'effet quand il est soumis à l'insolation, il ne faudra à plus forte raison qu'un temps 200 à 300 fois plus petit pour les sels d'urane. Pour les platinocyanures et le bisulfate de quinine, ce temps serait encore moindre. Du reste l'expérience seule, comme on l'a vu dans le § II, avait conduit à une conclusion analogue.

au Muséum d'histoire naturelle; comme ce diamant devenait presque immédiatement bleu et ne donnait qu'une trace de lumière jaune, je pense que l'effet produit doit se rapporter presque entièrement à l'émission de la lumière bleue. Le spath fluor était de la chlorophane verte, extrêmement lumineuse, et paraissant successivement bleue, orangée, puis verte, suivant la vitesse de l'appareil (voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 81). Le phosphate de chaux était d'abord vert, puis ensuite orangé.

On a placé dans le tableau suivant les résultats des expériences faites avec ces trois substances; dans la 6ᵉ colonne, on a calculé la valeur de *a* obtenue en divisant la différence des logarithmes successifs par la différence des temps *t* déduits de la 3ᵉ colonne, c'est-à-dire obtenue comme dans le paragraphe précédent. On a placé en outre dans la dernière colonne le produit de l'intensité lumineuse *i* de la lumière émise, par le temps *t*.

NOMS DES SUBSTANCES.	TEMPS.		INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE.				
	Temps d'un tour du grand axe du phosphoroscope en secondes.	Temps *t* qui sépare l'insolation de l'instant de la vision en millièmes de seconde.	Angle donné par le photomètre.	Double du logarithme du sinus de l'angle.	Valeur de *a* calculée en passant d'une expérience à la suivante.	Intensité *i* de la lumière émise.	PRODUIT *i.t.*
Diamant lumineux bleu. (Au foyer de la lentille du phosphoroscope). 1re expérience, 27 juin 1860.	s 16,00 10,60 6,00 4,16 2,84	10,560 6,996 3,960 2,7456 1,8741	° ' 2.30 3.30 4.40 6.30 10.40	1,2793592 1,5713506 1,8208078 2,1077176 2,5347890	0,081 0,081 0,109 0,490	1,9026 3,7270 6,6192 12,8150 34,2600	20,0915 26,0741 26,2112 35,1900 64,2169
Id., 2e expérience.	6,50 3,10 2,20 1,62	4,290 2,046 1,452 1,0692	4.50 8.40 11.20 14.00	1,8512178 2,3561442 2,5867986 2,7673504	0,271 0,384 0,467	7,0993 22,7060 38,6190 58,5260	30,4560 46,4565 56,0748 62,5643
Fluorure de calcium. (Fluorine verte très-lumineuse. Au foyer de la lentille du phosphoroscope). 3 mai 1860.	36,00 12,00 2,90 1,24	23,7600 7,9200 1,9140 0,8184	1.15 1 45 3.50 6.50	0,6775040 0,9696958 1,6502598 2,1509598	0,019 0,112 0,453	0,47589 0,93260 4,46950 14,1560	11,3262 7,3862 8,5546 11,5796
Phosphate de chaux. (Chaux phosphatée jaunâtre de Jumillac, au foyer de la lentille du phosphoroscope). 3 mai 1860. (La lumière émise est verte pour la première vitesse ; elle est orangée pour les autres.)	38,60 10,50 4,25 1,32	25,4760 6,9300 2,8050 0,8712	0.55 1.15 1.43 2.43	0,4081406 0,6775040 0,9539966 1,3515020	0,015 0,062 0,204	0,25594 0,47589 0,89949 2,25170	6,5193 3,2979 2,5231 1,9613

On reconnaît, à l'inspection de ce tableau, que la valeur de a calculée comme précédemment va en croissant à mesure que le temps diminue, au lieu de rester comprise entre certaines limites peu éloignées, comme avec les substances dont on a parlé dans le § III. On doit conclure de là que la loi énoncée plus haut et d'après laquelle on aurait

$$i_t = i_0 e^{-at}$$

n'est pas la loi de la déperdition de la lumière de ces corps phosphorescents, à moins que les substances précédentes ne se trouvent dans des conditions exceptionnelles dues à la diversité des rayons qu'ils émettent simultanément avec des durées inégales. S'il en était ainsi et que l'on pût admettre, pour chaque groupe de rayons qui ont une persistance différente, une expression exponentielle contenant un coefficient d'extinction particulier, la formule qui représenterait les expériences deviendrait fort compliquée; ainsi avec le diamant, qui donne deux nuances bien tranchées, en supposant que l'intensité soit donnée par la formule.

$$I = i_0 e^{-at} + y_0 e^{-bt},$$

I étant l'intensité lumineuse totale, i_0 et y_0 les intensités lumineuses pour chaque groupe de rayons quand $t = 0$ et de telle sorte que $I_0 = i_0 + y_0$, on trouve qu'en faisant $a = 0,08$ et $b = 1,07$, on rend assez bien compte des intensités lumineuses observées. Mais si les corps offrent des persistances inégales pour un plus grand nombre de groupes de rayons (comme par exemple la chlorophane), on serait conduit à une somme d'exponentielles dont le calcul serait beaucoup trop compliqué pour permettre de comparer les résultats des expériences.

Il est possible que l'existence, dans le faisceau de lumière émise, de groupes de rayons qui décroissent d'intensité avec des vitesses différentes, soit la cause de ce que les corps

dont il est question dans ce paragraphe ne donnent pas des intensités lumineuses qui puissent être représentées par l'expression $i_0 e^{-at}$; mais comme dans la plupart des cas on ne peut distinguer par expérience ces différents groupes de rayons, il faut chercher empiriquement si l'on ne pourrait pas lier entre eux d'une autre manière les résultats des observations, sans connaître exactement la loi d'extinction de la lumière émise par ces substances.

On va voir plus loin que l'on peut parvenir entre certaines limites à lier empiriquement l'intensité lumineuse au temps, en se fondant sur une remarque qui se déduit déjà des résultats précédents, mais qui sera plus nettement établie plus loin en faisant usage des sulfures alcalino-terreux; cette remarque est que le produit du temps qui sépare l'insolation de l'instant de la vision, par l'intensité de la lumière émise à cet instant, ne varie que dans des limites peu éloignées, ou bien change régulièrement et avec ce temps lui-même. On peut voir dans la dernière colonne du tableau précédent qu'avec le fluorure de calcium ce produit reste à peu près le même, ce qui montre que la vitesse d'extinction de la lumière, abstraction de la couleur, varie à très-peu près, entre les limites de l'expérience, comme le carré de l'intensité lumineuse; car si $ti = c$, on a

$$v = \frac{di}{dt} = -\frac{i^2}{c}.$$

Avec les autres substances, ce produit change, mais seulement dans les limites de 1 à 3.

Si l'on place dans le phosphoroscope des substances dont la persistance des impressions lumineuses est très-grande, comme le sulfure de calcium lumineux vert et le sulfure de calcium lumineux jaune, on ne voit pas l'intensité lumineuse changer sensiblement avec la vitesse de rotation de l'appareil. On a déjà parlé, p. 21 et 22, de cet effet, présenté également par le carbonate de chaux spathique et

d'autres corps; il provient de ce que ces corps exigent un certain temps pour être excités par la lumière, et je pense qu'il doit se présenter toutes les fois que l'émission des rayons par phosphorescence se fait dans des conditions régulières et que les rayons émis par le corps ont tous le même coefficient d'extinction. Mais si le corps peut émettre simultanément des rayons d'inégale persistance et qui peuvent être de même réfrangibilité, dans ce cas, même avec une longue persistance, il doit changer d'intensité avec la vitesse du phosphoroscope. On peut citer comme exemples le sulfure de strontium lumineux vert et même celui lumineux bleu. Pour observer ces effets, il suffit de placer sur une petite lame de mica, avec un peu de gomme arabique, une couche de ces sulfures réduits en poudre, que l'on peut voir alors par transparence dans le phosphoroscope.

Les tableaux suivants renferment les résultats des expériences faites avec ces deux derniers sulfures; le premier a été observé avec le phosphoroscope ordinaire n° 1, et avec celui à cylindre, n° 5, dont il a été question p. 13.



SUBSTANCES.	TEMPS.		INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉMISE.				PRODUIT *it*.
	Temps d'un tour du grand axe du phosphoroscope en secondes.	Temps *t* qui sépare l'insolation de l'instant de la vision en secondes	Angle donné par le photomètre.	Double du logarithme du sinus de l'angle	Valeur de *a* calculée en passant d'une expérience à la suivante.	Intensité *i* de la lumière émise.	
	s	s	° '				
Sulfure de strontium lumineux	40,0	0,02660	6.30	2,1077176		0,012815	0,000344
vert.	11,0	0,00731	10.30	2,5212660	0,0220	0,033210	0,000243
(21 mai 1860.)	3,90	0,00259	16.25	2,9024074	0,0806	0,079874	0,000207
Phosphoroscope nº 1.	1,92	0,00128	19.40	3,0540926	0,1150	0,113265	0,000145
Id., phospho-	"	7,20	0.37	0,0638390		0,0001161	0,000835
roscope cylin-	"	1,08	2.50	1,3879960	0,131	0,0024434	0,002639
drique, nº 5.	"	0,80	3.44	1,6273336	0,514	0,0042397	0,003392
(23 juin 1860.)	"	0,56	4.45	1,8361468	0,521	0,0068572	0,003780
Sulfure de strontium lumineux	60,00	0,03930	9.30	2,4352184		0,027241	0,001090
bleu-violet.	17,60	0,01150	22.15	3,1564728	0,0255	0,143380	0,001660
(27 juin 1860.)	9,00	0,00589	30.00	3,3979400	0,0421	0,250000	0,001485
Phosphoroscope, nº 1.	3,00	0,00196	48.50	3,7533570	0,0890	0,566700	0,001133

Avec une vitesse plus grande, l'intensité lumineuse n'augmente plus.

On voit que ces substances se comportent comme donnant, pour valeur de a, un nombre qui augmente à mesure que le temps diminue.

Mais il est facile de montrer qu'avec le premier sulfure on a l'exemple d'un corps qui donne une émission de rayons de durées différentes quoique de même réfrangibilité, et cela suivant la réfrangibilité des rayons excitateurs; il suffit, comme on l'a montré dans le premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 65), de placer dans le spectre solaire ce sulfure entre les raies prismatiques H et I pour voir se produire une belle lumière verte, alors qu'elle ne persiste pas dans la chambre noire, tandis que si le sulfure est placé entre les raies G et H ou au delà de H, il acquiert une phosphorescence de même nuance, mais persistante. Ainsi il se produit une émission de rayons de même nuance, mais de durée inégale, quand le même corps est excité par des rayons de diverses longueurs d'onde. Il est possible qu'il se manifeste simultanément des effets analogues lors de l'action de la lumière blanche sur certains corps, et que dès lors la loi de l'extinction lumineuse de ces corps se trouve bien compliquée.

On pourrait peut-être arriver à démontrer s'il en est réellement ainsi, en éclairant successivement un même corps, dans le phosphoroscope, à l'aide des différents rayons du spectre, et en déterminant, dans chaque cas, la valeur du coefficient a; mais depuis l'époque où ont été faites ces dernières expériences, l'état du ciel ne m'a pas permis de faire ces évaluations. J'ai seulement essayé d'opérer avec un cristal de nitrate d'urane, en plaçant devant le phosphoroscope un verre bleu foncé, ou bien en ne mettant pas d'écran, et j'ai obtenu, le 3 juillet, à l'aide de deux séries d'expériences, la même valeur de a. Je compte reprendre de nouveau ce sujet, en plaçant dans le phosphoroscope différentes matières, prises surtout parmi les corps qui offrent le plus de persistance aux impressions de la lumière.

Il était important de mesurer directement l'intensité de la lumière émise par les différents sulfures alcalino-terreux, d'après la méthode décrite antérieurement p. 18, et à l'aide de laquelle on peut suivre directement, pendant plus d'une heure, l'extinction de ces phosphores dans la chambre noire.

J'ai opéré successivement avec les principaux sulfures dont le mode de préparation a été donné dans le premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 25 et suivantes) (1). Les tableaux suivants renferment dans

---

(1) Les sulfures alcalino-terreux qui ont servi dans ces recherches ont été obtenus comme on l'a indiqué dans le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 25 et suivantes; bien qu'il ne soit pas nécessaire d'insister de nouveau sur leur formation, je crois devoir donner ici quelques nouvelles indications qui résultent d'observations que j'ai été à même de faire depuis cette époque, et qui facilitent la préparation de quelques-uns d'entre eux.

Les deux sulfures de strontium lumineux vert et violet mentionnés sous les nos 3 et 6, page 50 du Mémoire précédent, ont été obtenus comme il est dit dans ce travail, à l'aide du carbonate de strontiane et de la strontiane caustique; ce sont les phosphores les plus faciles à préparer. Cependant, le phosphore lumineux vert obtenu avec le carbonate et le soufre, bien que donnant lieu à une vive émission de lumière verte après l'insolation, quel que soit le mode de préparation du carbonate à l'aide duquel on l'obtient, ne présente pas toujours la particularité d'avoir une couleur propre jaune-verdâtre quand on le regarde à la lumière du jour; on sait, d'après ce que j'ai dit à cette occasion, que ce sulfure émet en même temps des rayons de même nuance et de durées bien inégales. Bien que je n'aie pu me rendre compte des conditions nécessaires pour que ce phosphore soit toujours doué de cette propriété, cependant j'ai remarqué que lorsque le carbonate est bien pur et obtenu à l'aide de la réaction exercée entre le nitrate de strontiane et le carbonate de soude à la température de 15 ou 20°, si l'élévation de température lors de l'action du soufre n'est pas trop forte, on peut arriver à obtenir ce résultat.

Les deux sulfures de barium lumineux vert et orangé (nos 4 et 2) ont été préparés comme on l'a indiqué pages 51 et suivantes du premier Mémoire. Cependant, j'ai reconnu depuis, qu'il était facile d'avoir du sulfure donnant une nuance orangée et qui jouit de la propriété de devenir immédiatement lumineux dans la partie extra-violette du spectre (page 68 du

la première colonne les distances de la lampe L à l'écran transparent éclairé CD (*fig.* 6), dont on compare l'illu-

---

premier Mémoire); ce phosphore, ainsi que le sulfure de strontium vert, donne le moyen d'avoir au delà du violet du spectre et sous l'influence des rayons invisibles une émission de lumière presque aussi vive qu'avec le bisulfate de quinine ou le platino-cyanure de potassium, quoique d'une autre nuance. La méthode de préparation nécessaire pour obtenir ce résultat consiste à mélanger intimement avec du sulfate de baryte naturel en masses cristallines, préalablement pulvérisé, 12 à 15 pour 100 de noir de fumée, et d'ajouter un peu d'alcool pour rendre le mélange plus intime. Quand la masse est desséchée, on la calcine dans un creuset pendant 45 à 60 minutes, à une température qui ne doit pas dépasser le rouge-cerise clair ou la fusion de l'argent. Ensuite, on broie de nouveau la masse et on la calcine une seconde fois sans y rien ajouter. On doit agir sur 100 à 150 grammes de matière. Quand la masse a une teinte propre légèrement rougeâtre, c'est un indice que la calcination a été trop longue. En opérant simultanément avec plusieurs creusets que l'on retire successivement, on peut arriver à obtenir le résultat que l'on désire, car on ne peut prévoir la durée nécessaire à l'opération, le temps dépendant de l'élévation de température donnée par le fourneau. Mais dans ce cas, que la température soit plus ou moins élevée, la lumière émise après une calcination suffisante est toujours de même nuance; il faut donc une calcination plus longue, mais moins élevée que je ne l'avais indiqué antérieurement.

Les sulfures de calcium dont j'ai fait usage sont ceux qui ont été indiqués sous les numéros 2, 4, 5, page 45 du premier Mémoire, et qui sont lumineux orangé-jaune, vert et bleu. Le premier peut être obtenu non-seulement avec le spath d'Islande, mais aussi au moyen du carbonate précipité à froid, ou des coquilles d'huître calcinées et déjà lumineuses jaunes; il suffit, pour augmenter la vivacité de la lumière émise, d'avoir recours à une seconde calcination, sans soufre, mais en ajoutant à la masse une très-faible quantité de peroxyde de manganèse (1 à 2 pour 100). Cette addition peut même rendre lumineux orangés des phosphores préparés avec la chaux et qui étaient de toute autre nuance.

Comme on obtient constamment cette couleur avec le carbonate de chaux spathique très-pur et le soufre, le manganèse n'est pas nécessaire pour atteindre ce but; mais je n'ai pu me rendre compte d'une manière nette de son mode d'action pour changer les nuances émises, et de l'augmentation d'activité de la matière qui en résulte.

Le sulfure de calcium vert est obtenu au moyen de l'action du soufre sur l'arragonite, l'arragonite moderne de Saint-Nectaire, ou même certaines coquilles préalablement calcinées, comme les porcelaines, dans lesquelles le test est évidemment formé en majeure partie d'arragonite.

Mais le sulfure de calcium bleu que l'on peut obtenir quelquefois très-

mination à celle qui résulte de la phosphorescence du sulfure fixé sur la surface AB; ces distances sont mesurées sur la poutre RR portant une règle en cuivre de 4 mètres de longueur et divisée par millimètres. Dans deux expériences, ces distances dépassent 4 mètres; mais voici comment on les a obtenues : on a mis en avant de la lampe L un écran de verre absorbant la lumière sans changer sa nuance et l'on a opéré rapidement, de façon à avoir successivement deux évaluations de l'intensité lumineuse, l'une avec la lampe sans l'écran de verre, l'autre avec l'écran. Ainsi, dans la quatrième expérience, avec le sulfure vert de strontium, après $29^m 30^s$, la distance de la lampe sur la règle divisée était $385^c,70$; après avoir mis l'écran absorbant, 30 secondes ensuite, il a fallu rapprocher la lampe jusqu'à $159^c,25$; or, comme on connaît, d'après l'expérience, la loi

---

vivement lumineux et qui jouit de la propriété remarquable de donner deux nuances différentes suivant les parties du spectre qui l'impressionnent (*voir* p. 63 et 71 du premier Mémoire), n'avait été obtenu que 4 ou 5 fois et cela accidentellement dans le cours de mes recherches. Dernièrement j'ai été à même d'observer un fait qui semblerait indiquer que la présence de la potasse est nécessaire à sa préparation; ayant à deux reprises différentes préparé du sulfure de calcium lumineux vert que l'on peut obtenir facilement, en arrosant la masse à l'aide d'une petite quantité d'eau tenant en dissolution de la potasse caustique (2 à 3 pour 100 de potasse du poids de la masse phosphorescente) et mélangeant le tout, puis calcinant une seconde fois, j'ai obtenu une masse lumineuse bleue, la première fois en partie et la seconde fois en totalité; bien que la vivacité de la lumière émise ne soit pas aussi grande qu'antérieurement, je pense que la présence de la potasse est nécessaire pour la formation de ce beau phosphore et que l'on doit expliquer ainsi comment dans mes premières recherches (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, pages 41 et 42), je l'avais obtenu quelquefois en calcinant des coquilles d'huître avec du persulfure de potassium.

Lors de la préparation de plusieurs de ces sulfures, notamment des sulfures de strontium et de calcium, on obtient des masses qui sont chimiquement impressionnables à la lumière, puisque l'action des rayons solaires fait changer légèrement la nuance de la couche superficielle de ces corps à l'instant où on les expose à l'influence de la lumière solaire. Cet effet est indépendant du phénomène de phosphorescence que manifestent ces phosphores.

d'extinction pendant ces 30 secondes, on peut calculer la distance réelle à laquelle il aurait fallu placer la lampe pour donner, sans absorption, la même intensité que la lumière de la substance phosphorescente; cette distance est $389^c,25$. Il ne reste plus ensuite qu'à déduire les autres valeurs d'après les nombres qui suivent le nombre $159^c,25$, et d'après ce second point de départ, l'on peut ainsi plus que doubler les distances que l'on mesure sur la règle divisée et aller jusqu'à 10 mètres pour la distance de la lampe à l'écran.

Après la première colonne dans les tableaux précédents, viennent les intensités lumineuses de la surface éclairée, et par conséquent du sulfure, puisque l'on s'arrête toujours lorsqu'on arrive à l'égalité d'illumination des surfaces contiguës, l'une qui est éclairée par transparence, l'autre qui est rendue visible par l'émission de la lumière du sulfure. Ces intensités sont calculées en supposant qu'elles sont en raison inverse du carré des distances de la lampe à l'écran translucide, celle qui sert de point de départ étant prise pour unité.

Quand on opère, on a soin d'éclairer avec la lumière solaire la surface phosphorescente; puis, à différentes reprises, on ferme l'ouverture du volet de la chambre noire par où vient le faisceau de rayons solaires, et l'on voit si au moment de la fermeture, la lumière émise est de même intensité que celle de l'écran éclairé par transparence au moyen de la lampe placée plus ou moins près. Quand on a atteint ce point, on ferme tout à fait la chambre noire, puis on détermine de temps à autre à quelle distance il faut placer la lampe pour avoir l'égalité d'illumination des surfaces éclairées. On ne peut, au commencement de l'expérience, avoir une grande exactitude, surtout en raison de la difficulté de rendre la teinte de la lumière artificielle la même que celle de la lumière émise par phosphorescence; mais après la première détermination, les évaluations se font avec exactitude, comme le prouvent les expériences suc-

cessives faites avec la même matière. Du reste, après quelques minutes et ainsi qu'on l'a fait déjà observer p. 19, on peut suivre, même pendant longtemps, la diminution dans l'intensité lumineuse, mais les nuances des lumières émises par les différents corps sont impossibles à distinguer.

A côté de la colonne des intensités se trouvent les temps au moment des observations; ces temps sont évalués à l'aide d'un compteur à secondes; il est nécessaire de deux observateurs pour ces expériences : l'un note les temps et compare les intensités lumineuses, pendant que l'autre fait varier la position de la lampe, et marque cette position sur la règle divisée, ou bien la détermine chaque fois en éclairant les divisions à l'aide d'une petite lampe renfermée dans une boîte et que l'on ne laisse paraître qu'à l'instant de la lecture de ces divisions. Les temps sont réduits en secondes dans la quatrième colonne. La dernière colonne renferme le produit de l'intensité i par le temps t.

On a eu avec ces divers phosphores :

Sulfure de calcium lumineux orangé (voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 45. Phosphore nos 1 et 2).

DISTANCE de la lampe à l'écran translucide.	DISTANCES calculées. (1).	INTENSITÉ i de la lumière émise par le sulfure phosphorescent.	TEMPS COMPTÉ DEPUIS QUE LE SULFURE COMMENCE A BRILLER. Temps observé.	Temps observé t, réduit en secondes.	PRODUIT $i.t.$
Sulfure de calcium *rouge-orangé* provenant de la calcination des coquilles d'huître et diminuant très-rapidement d'intensité.					
cent. 20,00	cent. "	1	m s 0.00	s 0	0
51,00	52,14	0,15379	0.20	20	3,0757
120,60	116,70	0,02750	1.00	60	1,6501

(1) Les distances sont déduites de l'expression $i^{0,5}(t + 12,4) = 12,4$.

Sulfure jaune-orangé vif. (Expérience du 26 juin 1860.)

cent. 15,00	(2) cent. "	1	m s 0.00	s 0	0
62,70	59,23	0,057230	0.15	15	0,8585
137,10	139,30	0,011970	1. 5	65	0,7780
202,35	207,28	0,005495	2. 5	125	0,6869
272,10	271,94	0,003039	3.15	195	0,5926
348,05	347,60	0,001857	4.50	290	0,5386

Nota. Ce phosphore diminue rapidement d'intensité lumineuse et les déterminations, passé ce terme, ne peuvent plus être faites avec certitude.

(2) Les distances sont calculées d'après l'expression $i^{0,806}(t + 1,84) = 1,84$.

Sulfure de calcium lumineux vert (voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 45. Phosphore n° 4). Exp. des 20 et 22 juin 1860.

DISTANCE de la lampe à l'écran translucide.	DISTANCES calculées. (1)	INTENSITÉ i de la lumière émise par le sulfure phosphorescent.	TEMPS COMPTÉ DEPUIS QUE LE SULFURE COMMENCE A BRILLER.		PRODUIT $i.t$.
			Temps observé.	Temps observé t, réduit en secondes.	
Expérience du 22 juin.					
cent.	cent.		m s		
7,90	"	1	0	0	0
22,94	"	0,118600	0.40	40	4,7440
46,45	"	0,028926	2,05	125	3,6157
55,30	"	0,020408	2.47	167	3,4081
72,05	"	0,012022	4.22	262	3,14[illegible]8
93,20	"	0,007185	5.46	346	2,4860
110,05	111,02	0,005111	8.05	485	2,4799
144,30	139,20	0,002997	10.24	624	1,8702
178,00	176,8	0,001469	13.37	817	1,7193
214,65	212,97	0,001354	16.48	1008	1,3653
244,30	257,87	0,001045	20.53	1253	1,3103
274,65	293,0	0,000827	24.10	1450	1,1897
306,25	325,4	0,000665	27.15	1635	1,0879
348,05	350,40	0,000515	29.39	1179	0,9165
Expérience du 20 juin.					
12,90	"	1	0	0	0
29,70	"	0,188650	0.30	30	5,6595
49,55	"	0,067779	1.25	85	5,7612
59,60	"	0,046847	2.40	160	7,4955
67,40	"	0,036632	3.20	200	7,3264
85,60	"	0,022711	4.35	275	6,2455
93,70	90,30	0,018954	5.35	335	6,3495
108,40	107,21	0,014162	7. 0	420	5,9480
139,10	135,00	0,008404	9.32	572	4,8074
155,20	162,36	0,006908	12. 0	720	4,9742
184,15	184,60	0,004918	14.35	875	4,3036
218,50	219,93	0,003485	18.33	1113	3,8794

(1) La 1re série d'expériences a été calculée à partir de 8m par la formule $i^{0,580}(t+21,6) = 21,6$.

La 2e série depuis 5m est calculée par la formule $i^{0,7}(t+20,6) = 20,6$.

Sulfure de calcium lumineux bleu très-vif (voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 45. Phosphore n° 5). Observation du 22 juin 1860.

DISTANCE de la lampe à l'écran translucide.	DISTANCES calculées. (1)	INTENSITÉ i de la lumière émise par le sulfure phosphorescent.	TEMPS COMPTÉ DEPUIS QUE LE SULFURE COMMENCE A BRILLER.		PRODUIT $i.t.$
			temps observé.	Temps observé t, réduit en secondes.	
cent.			m s	s	
7,90	n	I	0	0	0
28,66	24,20	0,076300	0.35	35	2,6700
42,30	41,10	0,034880	1.15	75	2,6160
48,30	46,18	00026752	2. 5	125	2,3440
59,05	56,52	00017899	2.50	170	3,0430
72,90	75,44	00011744	4.25	265	3,1122
89,65	89,93	0,007765	7.	420	3,2614
99,70	98,84	0,006280	9. 5	545	3,4220
116,70	115,86	0,004581	11.40	700	3,2078
142,25	138,65	0,003084	15.30	930	2,8683
155,35	155,03	0,002586	18.30	1110	2,8700
176,35	171,65	0,001996	21.45	1305	2.6056
189,60	197,07	0,001736	25.25	1525	2,6476
204,80	204,61	0,001488	28.45	1725	2,5668

Au delà, les observations ne peuvent se continuer, vu la faiblesse de la lumière émise.

(1) Les distances ont été calculées d'après la formule

$$i^{0,5}(t+c)=c,$$

en prenant $c=5$ de 0 à 1′,5 ; $c=7$ de 1′,5 à 4′ ; $c=8',4$ pour 7′, et de 9′ à 28′, $c=9,53$.

Sulfure de strontium lumineux vert (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 50. Phosphore n° 3.)

DISTANCE de la lampe à l'écran translucide.	DISTANCES calculées. (1)	INTENSITÉ i de la lumière émise par le sulfure phosphorescent.	TEMPS COMPTÉ DEPUIS QUE LE SULFURE COMMENCE A BRILLER. Temps observé.	Temps t en secondes.	PRODUIT $i.t$.
		19 juin. Première expérience.			
			m s	s	
14,30	"	1	0	0	"
46,40	"	0,093364	0.25	25	2,3341
71,20	68,55	0,040338	1.25	85	3,4287
94,00	99,91	0,023143	2.30	150	3,4715
142,00	149,50	0,010141	4.40	280	2,8395
223,90	224,30	0,004079	8.53	530	2,1619
296,80	313,30	0,002321	15.0	900	2,0893
372,00	372,83	0,001477	19.47	1187	1,7539

(1) Les distances calculées ont été déduites de la formule

$$i^{0,800}(t+6,4)=6,4.$$

		Deuxième expérience.			
	(2)				
10,10	"	1	0	0	0
40,70	"	0,061582	0.25	25	1,5395
70,90	70,76	0,020293	1.34	94	1,9073
100,70	97,95	0,010059	2.36	156	1,5694
142,00	139,51	0,005059	4.31	271	1,3710
199,75	195,48	0,002556	8.40	520	1,3296
296,60	296,85	0,001159	16.50	1010	1,1716
320,60	318,64	0,000992	18.50	1130	1,1210
354,10	354,31	0,000813	22.19	1339?	1,0894

(2) Les distances ont été calculées par la formule

$$i^{0,800}(t+c)=c,$$

en faisant $c=4$ depuis 1′ jusqu'à 8′, et $c=4,5$ depuis 8′ jusqu'à 22′.

Sulfure de strontium lumineux vert (**même corps que dans les expériences précédentes**).

DISTANCE de la lampe à l'écran translucide.	DISTANCES calculées. (1)	INTENSITÉ i de la lumière émise par le sulfure phosphorescent.	TEMPS COMPTÉ DEPUIS QUE LE SULFURE COMMENCE A BRILLER — Temps observé.	TEMPS COMPTÉ DEPUIS QUE LE SULFURE COMMENCE A BRILLER — Temps t en secondes	PRODUIT $i\,t$.
		20 juin 1860.			
cent.			m s	s	
7,1	"	1	0	0	0
42,1	37,89	0,028442	0.37	37	1,0523
69,50	68,34	0,010436	1.32	92	0,9601
85,55	85,91	0,006887	2.12	132	0,9091
115,20	115,07	0,003798	3.30	210	0,7976
140,30	147,40	0,002620	5.12	312	0,8174
166,15	164,31	0,001826	7.50	470	0,8562
190,90	194,34	0,001383	10.15	615	0,8507
232,55	232,46	0,000932	13.40	820	0,7643
263,50	263,86	0,000726	16.45	1005	0,7296
287,70	287,98	0,000609	20.55	1255	0,7643
319,80	324,16	0,000494	25.15	1515	0,7484
385,70	375,11	0,000338	29.30	1770	0,5997

On a mis un autre verre devant la source lumineuse; en opérant rapidement, on déduit du calcul l'intensité de la lumière émise lorsque l'on recommence à observer.

389,25	389,77	0,000332	30,00	1800	0,5997
478,04	474,74	0,000220	41.20	2480	0,5471
562,54	553,94	0,000159	53. 0	3180	0,5066
655,55	652,02	0,000117	68.55	4135	0,4850
713,94	713,93	0,000989	79.40	4780	0,4727

Au delà, il est impossible de comparer les intensités lumineuses.

(1) Dans la formule $i^m(t+c)=t$, on a pris $m=0,806$, et de 0 à 5', $c=2,33$; de 5' à 16', $c=2,95$; de 16' à 25', $c=3,2$, et de 25' à 80', $c=2,83$

Sulfure de strontium lumineux bleu (voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 50. Phosphore n° 6). Expériences des 20 et 22 juin 1860.

DISTANCE de la lampe à l'écran translucide.	DISTANCES calculées.	INTENSITÉ i de la lumière émise par le sulfure phosphorescent.	TEMPS COMPTÉ DEPUIS QUE LE SULFURE COMMENCE A BRILLER. Temps observé.	Temps observé t, réduit en secondes.	PRODUIT $i.t$.
Expérience du 22 juin.					
	(1)		m s	s	
38,50	"	1	0	0	0
77,40	"	0,247271	27	27	6,6763
117,52	"	0,107574	1. 3	63	6,6777
157,55	"	0,059715	1.50	110	6,5687
214,10	214,25	0 032336	2.35	155	5,0120
272,10	269,41	0,020020	3 35	215	4,3643
338,70	339,38	0,012920	4.25	265	3,4240
491,92	500,40	0,006125	5.50	350	2,1438
651,73	654,4	0,003489	7.30	450	1,5704
837,80	816,20	0,002111	9.15	555	1,1720
1048,20	"?	0,001348?	11.15	675?	0,9104

Ensuite l'intensité lumineuse est trop faible pour être mesurée.

(1) Les distances ont été calculées par la formule

$$i^{0,5}(t+c)=c,$$

en faisant $c=23,6$ de 2 à 3'; $c=27$ de 3 à 6', et $c=25$ de 6' à 10'.

DISTANCE de la lampe à l'écran translucide.	DISTANCES calculées.	INTENSITÉ i	Temps observé.	Temps observé t, réduit en secondes.	PRODUIT $i.t$.
Expérience du 20 juin.					
	(2)				
7,90	"	1	0	0	0
20,50	"	0,14851	1. 0	60	8,9106
36,20	30,17	0,047625	2.15	135	6,4293
52,50	51,35	0,022643	3.30	210	4,7550
77,48	78,13	0,010396	5. 5	305	3,1707
104,05	110,60	0,005753	7. 0	420	2,4164
148,25	144,45	0,002839	9. 0	5 4	1,5333

Ensuite l'intensité lumineuse est trop faible pour être mesurée.

(2) Les distances ont été calculées par la formule

$$i^{0,5}(t+28)=28.$$

Sulfure de barium lumineux vert (voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 54. Phosphore n° 4). Expérience du 23 juin 1860.

DISTANCE de la lampe à l'écran translucide.	DISTANCES calculées. (1)	INTENSITÉ i de la lumière émise par le sulfure phosphorescent.	TEMPS COMPTÉ DEPUIS QUE LE SULFURE COMMENCE À BRILLER. Temps observé.	Temps observé t, réduit en secondes.	PRODUIT $i.t.$
			m s	s	
7,9	7,9	1	0	0	0
13,10	29,40	0,363670	30	30	10,9101
64,10	62,15	0,015189	1.13	73	1,1088
86,60	86,22	0,008322	1.50	110	0,9154
124,05	124,57	0,004055	2.56	176	0,7137
164,30	163,46	0,002311	4.10	250	0,5779
201,45	202,40	0,001537	5.30	330	0,5075
247,30	250,15	0,001020	7.15	435	0,4439
284,95	286,87	0,000769	8.40	520	0,3999
319,35	317,82	0,000611	9.55	595	0,3641

On met un verre coloré devant la source lumineuse; on déduit donc les distances suivantes à l'aide du calcul :

344,45	339,94	0,000526	10.50	650	0,3419
410,38	407,96	0,000370	13.45	825	0,3057
466,38	470,30	0,000286	16.35	995	0,2855
529,59	528,45	0,000222	19.20	1160	0,2581
610,33	617,97	0,000167	23.45	1425	0,2387

(1) Formule ayant servi à calculer les distances,

$$i^{0,660}(t + 4,50) = 4,50.$$

On reconnaît d'abord à l'inspection de ces tableaux que le produit de l'intensité de la lumière émise par le temps ne varie que dans des limites qui ne sont pas très-écartées; avec le phosphore qui se conserve le plus longtemps lumineux, le sulfure bleu de calcium (p. 70), ce produit n'augmente pas de plus de $\frac{1}{3}$ de sa valeur et présente un maximum après un temps de $9^m 5^s$. Avec le sulfure de strontium lumineux vert, (p. 71 et 72), ce produit ne change que dans les limites de 1 à 2, alors que le temps varie de 0 à 5400 secondes. Les sulfures qui s'éteignent plus rapidement, comme le sulfure de calcium lumineux jaune et le sulfure de strontium lumineux bleu-violet, donnent pour ce produit un nombre qui diminue à mesure que le temps augmente. On doit remarquer que les expériences diverses faites avec le même corps ne donnent pas pour le produit it, un maximum au bout du même temps; mais comme l'intensité lumineuse qui sert d'unité varie dans chaque circonstance et dépend du degré d'activité de la substance et de l'intensité de la source qui sert de terme de comparaison, cette différence provenant du point de départ de l'expérience suffit pour expliquer les divers effets que l'on obtient.

L'exponentielle $i_0 e^{-at}$, ainsi qu'on l'a vu au commencement de ce paragraphe, ne peut exprimer les intensités lumineuses déduites de ces expériences, et je n'ai pu reconnaître si ces intensités sont liées au temps d'une manière exacte par une loi simple; il est probable même, d'après les motifs donnés pages 58 et suivantes, que la loi du décroissement de la lumière émise par ces matières doit être très-compliquée.

Cependant, le peu de variation du produit de l'intensité lumineuse par le temps m'a fait essayer de lier ces deux éléments à l'aide d'une formule empirique permettant de reconnaître comment varie la vitesse de déperdition de la lumière entre des limites déterminées. Cette expression est

la suivante :

$$i^{m}(t+c)=c,$$

c étant une constante dans chaque expérience, et m un nombre compris entre $\frac{1}{2}$ et 1 ; m et c peuvent recevoir diverses valeurs dans le courant d'une même expérience si la durée en est prolongée.

Avant d'examiner comment, dans cette supposition et avec chaque phosphore, varient les quantités m et c, on doit remarquer qu'en général les premières déterminations des distances ou les deux premières au plus, dans chaque expérience, donnent un nombre qui s'éloigne de celui que l'on peut déduire d'après les déterminations qui viennent à la suite; cela tient à ce qu'au début de l'expérience il est très-difficile de déterminer exactement l'intensité lumineuse de la matière phosphorescente, et peut-être à ce que, dans les premiers instants, la loi du décroissement est différente de ce qu'elle est ensuite.

Sulfure de calcium lumineux orangé. — Le sulfure de calcium rouge-orangé provenant de la calcination des coquilles d'huître (p. 68) diminue très-rapidement d'intensité : aussi n'a-t-il pu conduire qu'à deux déterminations. Celles faites avec le sulfure orangé ont permis d'aller jusqu'à près de 5 minutes ou 290 secondes; mais, passé ce terme, il n'a plus été possible de comparer les intensités lumineuses.

On a placé dans la seconde colonne des tableaux les distances sur la règle divisée calculées d'après la formule précédente, en admettant qu'avec le rouge orangé on a

$$m=0,5 \quad \text{et} \quad c=12,4,$$

et avec le jaune orangé

$$m=0,806 \quad \text{et} \quad c=1,84.$$

On voit que les différences entre les nombres obtenus et les nombres calculés sont peu considérables.

Sulfure de calcium lumineux vert. — Les deux expériences citées page 69 ne donnent pas des valeurs qui soient aussi bien représentées par l'expression ci-dessus.

La première expérience depuis 5 minutes jusqu'à 30 minutes vérifie sensiblement la formule empirique

$$i^{0,580}(t+21,6)=21,6,$$

mais depuis 0 jusqu'à 5 minutes, avec la même valeur de $m=0,580$, on a pour c un nombre croissant depuis 9 jusqu'à 20.

La seconde expérience depuis 5 minutes jusqu'à 18 minutes vérifie sensiblement la formule

$$i^{0,700}(t+20,6)=20,6,$$

mais entre 0 et 5 minutes on a pour c une valeur sensiblement plus faible que 20,6.

Sulfure de calcium lumineux bleu clair. — Depuis le temps $t=0$ jusqu'à 7 minutes, en admettant $m=0,800$, la formule ne satisfait aux expériences que si la quantité c varie depuis 5 jusqu'à 8; de 0 à $1^m 5^s$ on a $c=5$; de $1^m 5^s$ à 4 minutes on a $c=7$; pour 7 minutes on a $c=8,4$; mais depuis 7 minutes jusqu'à la fin de l'expérience, 29 minutes environ, les résultats sont bien représentés par la formule

$$i^{0,8}(t+9,53)=9,53.$$

Sulfure de strontium lumineux vert. — Trois expériences ont été faites avec soin en partant d'intensités primitives diverses, et la dernière surtout faite le 20 juin, p. 72, a été poussée fort loin, car on a pu aller jusqu'à 4780 secondes, c'est-à-dire $1^h 20^m$ environ. Les intensités primitives diverses, si l'on prend la première distance comme point de départ, ont été sensiblement comme 1, 2 et 4 en supposant que la lampe ait conservé pendant tout ce temps la même clarté; il est facile de démontrer qu'après un certain temps

les intensités ont été sensiblement les mêmes; prenons dans les trois expériences les intensités après 16m50s, on a :

NUMÉROS des expériences.	INTENSITÉ lumineuse par rapport à la première évaluation de chaque série d'expérience.	INTENSITÉ lumineuse au commencement de chaque série d'expérience.	PRODUIT des intensités ou intensité de la lumière après 16m50s.
1.	0,00211	1,00	0,00215
2.	0,00116	2,00	0,00232
3.	0,00073	4,05	0,00293

La formule

$$i^{0,8}(t+6,4)=6,4$$

vérifie assez bien la première série de détermination à partir de 1m 25s; la seconde série d'expériences après 4 minutes est assez bien représentée par la formule

$$i^{0,8}(t+4,5)=4,5,$$

et depuis 1 minute jusqu'à 4 minutes par

$$i^{0,8}(t+4)=4,$$

mais dans chacune de ces expériences la première valeur de la distance mesurée sur la règle divisée est plus grande que ne l'indique la formule, et cela comme avec la plupart des autres matières phosphorescentes.

Quant à la troisième série d'expériences, p. 72, la formule

$$i^{0,806}(t+c)=c$$

la représente, pourvu qu'entre 0 et 5 minutes on fasse $c=2,33$; entre 5 minutes et 16 minutes $c=2,95$; entre

16 minutes et 25 minutes $c = 3,20$ et entre 25 minutes et $1^h 20^m$, $c = 2,83$. Les nombres calculés ont été obtenus à l'aide de ces équations.

Sulfure bleu de strontium. — Ce phosphore s'éteint très-vite dans l'obscurité et les expériences de comparaison d'intensités lumineuses sont très-difficiles à faire. D'abord, dans les premiers instants, ce n'est qu'avec peine qu'on établit l'égalité d'éclairement entre les surfaces, et ensuite la lumière devient tout de suite très-faible.

Dans la première série de déterminations les nombres ne correspondent approximativement à la formule empirique

$$i^{0,5}(t + c) = c$$

que si entre 2 et 3 minutes on fait $c = 23,6$, entre 3 et 6 minutes $c = 27$, et entre 6 et 10 minutes $c = 25$. Dans les premiers instants de l'expérience, comme à la fin lors de la dernière évaluation, les distances sont très-difficiles à déterminer exactement.

Dans la seconde série, à l'exception de la première distance, on satisfait sensiblement à la formule

$$i^{0,8}(t + 28,0) = 28,0.$$

Du reste ce phosphore donne une faible clarté lumineuse et les déterminations expérimentales sont beaucoup plus difficiles à faire qu'avec les matières lumineuses vertes.

Sulfure vert de barium. — Si l'on met de côté la première détermination expérimentale, on voit que les distances calculées et déduites de la formule

$$i^{0,660}(t + 4,50) = 4,50$$

représentent aussi exactement que possible les distances mesurées sur la règle divisée. Ainsi, dans ce cas, l'accord est aussi grand que possible après que le phosphore a perdu

sa plus grande activité ou après 30 secondes d'extinction dans l'obscurité.

On reconnaît, d'après ce qui précède, que les phosphores jaunes et verts donnent des résultats qui se rapprochent plus des déductions de la formule empirique citée plus haut que les sulfures bleus et violets. Le sulfure de calcium jaune et le sulfure de barium vert vérifient cette formule, sauf lors du commencement de l'expérience. Les autres corps présentent des différences entre les résultats observés et ceux calculés; mais, quand après leur insolation ils sont restés pendant plusieurs minutes dans l'obscurité et qu'ils ont déjà bien diminué de clarté, les intensités lumineuses observées décroissent approximativement suivant l'expression indiquée.

On peut conclure de là que lors de l'insolation des substances dont la persistance des impressions lumineuses est de longue durée, la loi de déperdition de la lumière n'est plus la même que celle des corps dont la persistance est courte, et cela très-vraisemblablement en raison de l'émission simultanée de rayons d'inégale durée. Je ne pense pas qu'elle puisse être représentée simplement d'une manière exacte par une formule, mais pour avoir une idée de la vitesse avec laquelle l'extinction de la lumière a lieu, on peut supposer qu'entre certaines limites, la formule empirique

$$i^m(c+t)=c$$

peut s'appliquer; alors, d'après cette expression, la vitesse de déperdition de la lumière serait :

$$v=\frac{di}{dt}=-\frac{i^{m+1}}{mc},$$

en supposant que l'intensité lumineuse au commencement de l'extinction soit prise pour unité.

Cette vitesse serait donc proportionnelle au rapport de $\frac{1}{mc}$

et à la puissance $m+1$ de l'intensité de la lumière émise. Comme m d'après les expériences est compris entre $\frac{1}{2}$ et 1, $m+1$ se trouve compris entre $\frac{3}{2}$ et 2, et la vitesse d'extinction ne varierait pas tout à fait comme le carré de l'intensité lumineuse, mais plus vite que proportionnellement à cette intensité. Ce résultat est remarquable, car les corps qui ont une persistance de courte durée n'ont que des vitesses de déperdition proportionnelles à l'intensité, tandis que les corps à longue persistance donnent une vitesse d'extinction plus rapide; on ne peut expliquer la longue durée pendant laquelle ils brillent que parce qu'ils reçoivent de la part de la lumière extérieure une plus grande somme d'action que les corps à persistance de faible durée.

On pourrait déterminer la vitesse de déperdition de la lumière par le tracé graphique de la courbe exprimant les relations qui existent entre le temps et l'intensité lumineuse, et par la recherche de la tangente à cette courbe. On vérifierait alors si la dérivée de la fonction qui représente la vitesse d'extinction de la lumière du corps, est la même que celle que l'on déduirait de la formule précédente. C'est une comparaison que je compte faire plus tard.

Si l'expression empirique

$$i^m(c+t)=c$$

représentait la relation existant entre l'intensité lumineuse et le temps depuis l'origine de l'extinction, la quantité totale de lumière émise par le corps serait donnée par l'expression suivante :

$$Q=\int_0^{+\infty} i_0^m\left(\frac{c}{t+c}\right)^{\frac{1}{m}}dt=\frac{i_0^m\,mc}{1-m},$$

i_0 étant l'intensité lumineuse au commencement de l'observation. Mais en raison des différences existant entre les

nombres observés et ceux qui se déduisent du calcul, on ne peut songer à appliquer cette formule.

On s'est borné à réunir dans le tableau suivant les valeurs de *c* et de *m* trouvées précédemment pour les différents phosphores, mais à partir du moment où la formule exprime les résultats de l'expérience, c'est-à-dire après quelques minutes d'émission lumineuse.

CORPS PHOSPHORESCENTS.		LIMITES des observations.		VALEUR de l'exposant *m*.	VALEUR du coefficient *c*.
Sulfure de calcium rouge-orangé.....		De 0′	à 1′	0,500	12,40
Sulfure de calcium jaune-orangé.....		De 0′	à 5′	0,806	1,84
Sulfure de calcium lumineux vert.	1re expér.	De 5′	à 30′	0,580	21,60
	2e expér.	De 5′	à 18′	0,700	20,60
Sulfure de calcium lumineux bleu clair..........................		De 7′	à 29′	0,800	9,53
Sulfure de strontium lumineux vert	1re expér.	De 1′25′	à 20′	0,800	6,40
	2e expér.	De 8′	à 22′	0,800	4,50
	3e expér.	De 25′	à 80′	0,806	2,83
Sulfure de strontium lumineux bleu-violet.	1re expér.	De 6′	à 10′	0,500	25,00
	2e expér.	De 2′	à 9′	0,500	28,00
Sulfure de barium lumineux vert. ..		De 1′	à 24′	0,660	4,50

Dans toutes les expériences précédentes l'unité de temps est la seconde.

On n'arrive pas au même nombre pour l'expression de *m* et de *c* dans les diverses déterminations faites avec une même substance; ce résultat peut tenir non-seulement à ce que l'intensité de la source lumineuse n'est pas restée la même dans chaque série d'observations, mais encore aux erreurs d'observations dues à la difficulté avec laquelle les

intensités lumineuses sont déterminées. Je n'ai pas voulu multiplier ces expériences et je n'insisterai pas davantage sur ce sujet, n'ayant pu trouver jusqu'ici une manière simple de lier entre eux les résultats présentés par les substances à longue persistance des impressions lumineuses en raison des effets complexes qui ont lieu. Les matières impressionnables ont été excitées au moyen des rayons solaires ou de la lumière diffuse; je compte rechercher plus tard si en faisant usage de rayons simples d'une réfrangibilité bien déterminée, on observe les mêmes effets.

Les résultats précédents permettent de montrer de quelle merveilleuse faculté l'organe de la vision est doué et quelle est la faible intensité des plus faibles lumières qu'il puisse comparer et de celles qu'il peut distinguer. Prenons pour exemple l'effet obtenu avec le sulfure de strontium lumineux vert, p. 72.

L'intensité maximum de la lumière émise lorsque les rayons solaires frappent ce corps dans le phosphoroscope a donné, comparativement à la lumière émise par le phosphate d'urane, des rayons de même nuance, mais dont l'intensité est les 0,027 de cette dernière; or, page 34, on a vu que le phosphate d'urane excité par les rayons solaires réfléchis donne une intensité lumineuse égale à 0,08 de la partie moyenne de la flamme d'une bougie : si donc on admet que la réflexion sur la surface métallique fasse perdre 0,30 de la lumière incidente, on voit que le sulfure de strontium, au moment où ayant été exposé à l'action des rayons solaires directs est rentré dans l'obscurité, a un éclat qui est au maximum les 0,0031 de celui d'une bougie.

Or, on peut suivre dans l'obscurité la loi du décroissement de l'intensité lumineuse de ce corps pendant $1^h 19' 40''$ ou 4780 secondes, et la formule

$$i^{0,806}(t+2,83)=2,83$$

rend suffisamment compte de ce décroissement; au delà on

6.

ne peut plus mesurer les intensités lumineuses, mais on peut encore voir la substance qui continue à émettre de la lumière pendant longtemps ; au bout de 30 heures elle est encore appréciable et sans doute on pourrait encore distinguer quelques traces de lumière après un temps plus long. (*Voir* premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 77.) Si l'on admet que la loi précédente s'applique encore à ce temps, on trouve que si après 4780 secondes l'intensité lumineuse mesurée est 0,0000989 de ce qu'elle était d'abord ou 0,000 000 31 par rapport à une bougie, après 30 heures cette intensité serait les 0,000 002 07 de l'intensité première ou 0,000 000 006 7 d'une bougie.

En supposant que l'éclat du soleil soit 50000 fois celui d'une bougie, et en prenant la lumière solaire pour unité, on voit que l'œil peut comparer des intensités lumineuses comprises entre des limites qui dépassent 1 et 10^{11}, et que lorsqu'un observateur est placé dans l'obscurité pendant quelque temps, il peut saisir encore de faibles traces lumineuses dont l'intensité est inférieure à une fraction qui aurait pour numérateur l'unité, et pour dénominateur l'unité suivie de 13 zéros, c'est-à-dire 10^{13}.

Ces résultats montrent combien on peut aller loin dans l'étude de la lumière émise par les corps, même lorsque ces effets sont très-faibles, car l'organe de la vision qui peut distinguer les différences les plus légères dans la composition de la lumière, est impressionnable entre des limites d'une étendue vraiment prodigieuse.

§ V. — *Intensité de la lumière émise suivant la température et l'état moléculaire des corps.*

Dans le premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique* t. LV, p. 102) j'ai déjà parlé de l'action de la chaleur sur le pouvoir que possèdent les sulfures alcalino-terreux d'émettre temporairement de la lumière : l'intensité comme

la réfrangibilité de la lumière émise dépend autant de leur état calorifique que de leur constitution moléculaire. En général l'élévation de température diminue dans les corps l'intensité de la lumière émise et peut même l'anéantir dans la plupart d'entre eux; il semble que les causes qui tendent à écarter leurs molécules les unes des autres affaiblissent cette propriété, puisque d'un autre côté on sait que les liquides et le gaz, sauf quelques exceptions, ne donnent pas lieu à une émission de lumière propre, après l'insolation.

Pour suivre facilement les effets dus à l'action de la chaleur, j'ai placé une hélice en fil de platine au milieu d'un phosphoroscope (appareil n° 2); les bouts de cette hélice étaient convenablement isolés de la boîte de l'appareil, de sorte qu'à l'aide d'un courant électrique dont on variait l'intensité suivant le nombre des couples employés, on élevait la température du fil plus ou moins pendant tout le temps du passage du courant. En plaçant les corps à étudier au milieu de l'hélice, et en les éclairant fortement au moyen de la lentille mise en avant du phosphoroscope, on peut alors suivre l'émission lumineuse à des températures qui sont comprises depuis la température ambiante jusqu'au rouge. A partir de ce terme, les corps devenant lumineux par eux-mêmes en vertu de leur élévation de température, on ne peut plus suivre les effets provenant de l'impression lumineuse incidente.

J'ai déjà signalé le sulfure de strontium préparé avec la strontiane caustique et le soufre, et lumineux bleu-violet à la température ordinaire, comme présentant des modifications très-grandes suivant la température à laquelle il est soumis. En effet, à — 20° il donne une teinte violette; à + 20° cette teinte est plus bleue, puis passe au vert et au jaune pour devenir orangée vers 200°. Si l'on échauffe un fragment mince de ce sulfure à l'aide de l'hélice décrite plus haut, et que l'on analyse la lumière émise par réfraction, en examinant ce fragment au moyen d'un prisme et

ainsi qu'on l'a indiqué dans le troisième Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 41, on peut suivre ces changements, et reconnaître même qu'ils ne proviennent pas uniquement d'une extinction graduelle de certains rayons réfrangibles, laissant seulement subsister des rayons dont la teinte était masquée par celle des premiers; on trouve alors que de nouveaux rayons sont émis à une certaine température, lesquels ne subsistent plus à la température ordinaire. Quand l'hélice de platine n'est pas échauffée, et que le sulfure est à la température ambiante, l'image prismatique se compose d'une partie bleue et violette, comprise depuis la raie du spectre solaire F jusqu'en H, et d'une partie orangée jaune et verte, la portion F n'ayant pas une intensité très-forte. Vers 30 ou 40° de température, la partie bleue et violette disparaît complétement et ne laisse subsister que l'image la moins réfrangible; mais en élevant davantage la température, la partie orangée devient plus vive et s'allonge du côté du rouge; arrivé entre 200 ou 300°, le corps n'émet plus de rayons perceptibles à la vue.

Il est facile de montrer, comme on vient de le dire plus haut, que cette extension du spectre du côté du rouge ainsi que l'augmentation d'intensité n'est pas apparente et ne tient pas à ce que, la partie bleue et verte venant à disparaître, les portions moins lumineuses semblent plus vives; il suffit de prendre un verre rouge coloré par le protoxyde de cuivre et de regarder le sulfure au travers de cet écran; quand le sulfure est à la température ordinaire, à peine si on l'aperçoit, c'est-à-dire à peine s'il donne des rayons qui se transmettent au travers de cet écran: mais aussitôt que la température s'élève, l'image rouge gagne en intensité, ce qui prouve bien que l'extension du spectre tient à une plus grande émission des rayons de faible réfrangibilité.

La plupart des corps éprouvent des modifications analogues de la part de la chaleur, non-seulement dans la réfrangi-

bilité, mais encore dans l'intensité des rayons émis; mais ces changements sont plus ou moins grands et dépendent de la nature des corps. Quelques-uns, comme le spath d'Islande, donnent peu de changements depuis la température ordinaire jusqu'au rouge : si l'on choisit un fragment de spath d'Islande de la variété prismatique et qui donne une belle teinte orangée dans le phosphoroscope, on trouve que cette teinte devient un peu plus verdâtre à mesure que la température s'élève, et au rouge naissant à peine si l'intensité semble diminuée; en revenant à la température ordinaire, la nuance redevient orangée.

Ce corps du reste présente une particularité assez curieuse; on sait (*voir* troisième Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique* t. LVII, p. 38 et suivantes) que certains échantillons de chaux carbonatée, comme les cristaux inverses, de même que l'arragonite, paraissent lumineux verts assez vivement dans le phosphoroscope, et que cette lumière verte offre pour ainsi dire un second effet lumineux du carbonate de chaux différent de celui que présente le spath rhomboédrique; à une température qui n'est pas élevée et ne dépasse pas beaucoup 100°, toute émission de rayons verts cesse et le corps devient inactif. Ainsi l'émission de rayons rouges-orangés de courte durée persiste et celle des rayons verts de longue durée est rapidement détruite d'une manière temporaire par l'action de la chaleur.

La chaux qui provient du spath d'Islande fortement calciné, et qui est assez lumineuse, comme on le verra plus loin, présente des effets analogues à ceux du carbonate de chaux orangé; elle devient verdâtre près de la température rouge sombre, sans diminuer sensiblement d'activité. Ainsi la combinaison de cette substance avec l'acide carbonique ne paraît pas modifier les effets de persistance que la lumière exerce sur elle.

Le spath fluor (fluorine verte très-lumineuse), préalablement calcinée, ne perd pas sensiblement d'activité lors-

qu'on élève sa température jusque près du rouge sombre; sa nuance seule est un peu différente, car la teinte bleue foncée qui se manifeste à l'aide du mouvement lent du phosphoroscope devient seule plus faible; les teintes jaunes et vertes conservent à peu près la même intensité.

Un grand nombre de corps, contrairement aux précédents, deviennent tout à fait inactifs sous l'action de la chaleur vers 300 ou 400°; je citerai notamment l'alumine, soit précipitée et calcinée, soit à l'état de coryndon, qui donne une lumière de moins en moins vive, mais toujours de même teinte, à mesure que la température s'élève; le verre ordinaire, le verre d'urane, etc., sont dans le même cas.

La chaleur ne donne pas seulement lieu sur les corps à une action temporaire, mais elle peut encore produire des modifications permanentes; en général son action augmente l'activité des corps. Les effets que l'on observe avec l'alumine et la chaux et que je vais indiquer, montrent bien quelle est la limite de cette influence.

Lorsque l'alumine est précipitée à l'état de gelée et est hydratée, elle ne donne pas sensiblement lieu à une émission de lumière, ou du moins on observe seulement une faible lueur verdâtre dans le phosphoroscope. Si on la calcine, à une température élevée, dans un fourneau à vent, elle acquiert le pouvoir d'émettre de la lumière rouge, dont la composition a été donnée dans le troisième Mémoire; mais, dans cet état, son action est assez faible.

Si l'on choisit au contraire de l'alumine très-pure et provenant de l'alun ammoniacal, et que l'on divise cette alumine en plusieurs parties, on peut, en la combinant avec des acides purs, faire du sulfate, de l'azotate, de l'acétate, de l'oxalate et d'autres sels à base d'alumine. En calcinant alors séparément dans un même fourneau à vent ces différents sels, ils donnent tous de l'alumine, mais qui est inégalement active. Celle qui provient du sulfate est toujours moins lumineuse que celle qui provient de l'acétate ou du

nitrate, dont l'éclat approche de celui que donnent les rubis les plus brillants. Cependant, ces divers échantillons sont également purs, et on ne peut y supposer que des états moléculaires différents; il est remarquable de voir que la différence due à ce que divers composés d'alumine servent à la préparation de cette matière, persiste même après l'action d'une température très-élevée et prolongée pendant longtemps.

On trouve parmi les coryndons naturels des différences également très-grandes; ils sont pour ainsi dire tous lumineux, mais les rubis le sont plus vivement que les saphirs ou que les coryndons légèrement verdâtres qui contiennent du fer. Cependant, lorsque les coryndons limpides et incolores sont à peine lumineux, il suffit de les porter à une température très-élevée, pour augmenter leur activité lumineuse.

Voici, du reste, la mesure des intensités lumineuses données par les différentes alumines en plaques minces de $0^{mm},1$ environ et par les cristaux de coryndons qui ont servi aux expériences faites dans ce travail :

Coryndon (rubis) limpide taillé...............	100,00
Coryndon translucide (autre rubis)...........	61,65
Alumine provenant de la calcination du nitrate (les points les plus brillants seulement)...........	23,50
Alumine provenant de la calcination de l'acétate...	5,18
Lame de coryndon limpide, artificielle et blanche (préparée par M. H. Deville)...............	1,85
Coryndon blanc naturel (parfaitement limpide)...	0,16

On ne peut pas dire que l'émission de la lumière de l'alumine ou des coryndons soit due à une matière étrangère mélangée à ces corps, car il faut remarquer que si l'intensité de la lumière émise est variable, la composition de cette lumière reste la même, comme je l'ai démontré dans le troisième Mémoire; on obtient ce résultat avec des rubis,

des corindons limpides, de l'alumine précipitée et calcinée, ou de l'alumine cristallisée artificiellement. D'un autre côté, et ainsi qu'on l'a déjà vu, p. 50, le rapport du pouvoir émissif de cette matière à sa capacité pour la lumière est sensiblement la même pour l'alumine préparée chimiquement aussi pure que possible et pour les coryndons naturels, et il n'est pas possible de supposer que la substance étrangère qui serait mélangée à l'alumine serait toujours la même, quelle que fût la provenance des coryndons naturels ou quel que soit le mode de préparation que l'on puisse employer.

La seule conséquence que l'on puisse tirer de ces expériences, c'est que dans le phénomène de phosphorescence, qui est un phénomène intimement lié à la nature des corps, la composition et la loi d'émission de la lumière reste la même pour le même corps, quel que soit son mode de préparation à égalité de température, mais que l'intensité de la lumière émise est essentiellement variable et dépend d'un arrangement moléculaire qui peut être différent suivant des circonstances que l'on ne peut toujours apprécier. En ce qui concerne l'alumine, il est curieux de remarquer que la présence de l'acide chromique qui colore ce corps en violet ou rouge, augmente l'intensité de la lumière émise; cependant, ainsi que je l'ai reconnu, l'alumine pure provenant de la calcination de l'acétate donne une matière qui approche beaucoup des rubis les plus brillants. En tout cas, comme je l'ai déjà dit, la composition de la lumière émise ne varie pas dans l'un ou l'autre cas.

La chaux donne lieu à des effets du même genre que ceux présentés par l'alumine. J'ai déjà insisté dans le troisième Mémoire sur les effets différents présentés par les différents modes de préparation du carbonate de chaux; d'un autre côté l'arragonite, comme les cristaux de chaux carbonatée inverse, donnent une émission de lumière verte persistante au lieu de présenter une teinte orangée. Si l'on

calcine ces différents carbonates de chaux dans des creusets placés dans un fourneau à vent et que l'action de la chaleur soit suffisamment prolongée, ils sont complétement transformés en chaux. Pour pouvoir observer leur action dans le phosphoroscope, il faut en prendre des fragments très-minces, ou bien placer sur une lame de mica de très-petits grains que l'on y fait adhérer avec une très-légère couche d'un corps gras. Ces échantillons sont tous lumineux orangés, mais avec des intensités bien inégales; celle qui provient de l'arragonite ne donne qu'une faible émission de lumière; celle qui provient des cristaux spathiques est au contraire très-lumineuse. D'un autre côté, la chaux ordinaire provenant de la calcination du calcaire compacte dans des fours à chaux n'est pas impressionnable d'une manière sensible; chauffée fortement dans un fourneau à vent, elle m'a présenté une faible émission de lumière orangée; la chaux provenant de la calcination du nitrate s'est comportée de même. En somme, l'action de la chaleur sur le carbonate de chaux et sur la chaux augmente l'activité de cette matière; mais si la couleur de la lumière émise par les différentes préparations est la même, l'intensité est différente suivant la nature et la constitution des sels de chaux qui ont servi à la préparation de cette base terreuse.

D'autres substances, comme la magnésie, présentent des effets analogues.

Les corps qui sont impressionnables et que l'on peut préparer à basse température par voie de cristallisation, sans que l'eau de cristallisation influe sur les effets lumineux, ne donnent pas plus de variations dans l'intensité que dans la composition de la lumière émise, et se présentent toujours identiques à eux-mêmes; cela est facile à concevoir. Tel est le cas des sels d'urane, des platino-cyanures cristallisés, du bisulfate de quinine, etc., mais les corps dont les formes cristallines sont modifiées lors de la cristallisation par suite de circonstances qui échappent souvent aux ob-

servations, présentent par cela même des variations dans l'action qu'ils exercent sur la lumière.

Les différents cristaux naturels de carbonate de chaux, sous ce rapport, offrent de grandes différences, d'autant plus que ce corps peut donner lieu à une émission de rayons de diverse réfrangibilité, et cela avec des durées différentes.

J'ai essayé un grand nombre d'échantillons de chaux carbonatée appartenant à la collection du Muséum d'histoire naturelle, dont les formes sont bien déterminées et qui proviennent de localités bien différentes. Voici les remarques générales que j'ai pu faire en opérant avec ces cristaux : La plupart de ceux qui dérivent des formes prismatiques, ceux qui proviennent des modifications connues sous le nom de métastatiques, ou bien des modifications du rhomboèdre primitif conduisant à l'équiaxe, donnent toutes la teinte orangée, les formes prismatiques donnant l'intensité la plus grande. Les rhomboèdres inverses ou ceux en rhomboèdres aigus appelés rhomboèdres mixtes par Haüy donnent la teinte verte persistante, analogue à celle que présente toujours l'arragonite. Quelques cristaux, surtout de ceux qui offrent la forme analogique prismée, ont donné la teinte orangée dans tout le corps du cristal, avec l'extrémité bleue-verdâtre; j'ai même observé, avec un certain nombre de cristaux provenant d'un même échantillon, que ce pointement donnait à l'intérieur du cristal trois lignes d'une teinte verte plus vive, convergeant vers la pointe, et semblant indiquer à l'intérieur une disposition moléculaire particulière qui n'était pas appréciable par un autre moyen.

On ne peut dire que les deux états particuliers du carbonate de chaux que l'on distingue à l'aide de la couleur de la lumière émise par action propre, tiennent à la forme cristalline de ce corps; mais les causes qui, dans une région déterminée, ont amené la cristallisation à se faire de telle ou telle manière, ont fait que les dispositions moléculaires ont donné lieu à un des deux effets lumineux signalés plus haut,

Si l'on place le phosphoroscope dans une chambre parfaitement noire, que l'on éclaire le corps très-vivement avec les rayons solaires concentrés à l'aide d'une lentille, il y a bien peu de substances solides transparentes, surtout à bases alcaline et terreuse, qui ne présentent pas quelque trace de lumière; mais quand un corps ne donne lieu à aucune action appréciable, si l'on peut modifier son état physique ou bien si on le prend préparé dans différentes circonstances, on peut trouver alors qu'il devient impressionnable. Ainsi, j'ai dit antérieurement (1) que le quartz limpide et incolore était inactif; le quartz opale peut être actif et même avec assez d'intensité, surtout la variété d'opale résinite dont les couleurs changeantes ne paraissent pas dues à un effet de réseaux; il serait même possible que l'opalescence que manifeste ce corps dans cette circonstance ne provînt que d'une émission de rayons en vertu de son action propre.

On a dit aussi antérieurement que l'état solide était le plus propre pour que les effets de persistance d'impression lumineuse puissent se manifester; en effet, quelques liquides organiques seuls ainsi que des gaz dans des circonstances particulières, sont doués d'actions de ce genre. Mais, même parmi les corps solides, les substances métalliques n'ont offert jusqu'ici aucun effet appréciable. Les composés à base des métaux autres que les métaux alcalins et terreux n'ont également donné que rarement des effets lumineux.

Bien que l'intensité de la lumière émise par action propre ne soit pas un caractère physique essentiel dépendant de la nature des corps, puisque cette intensité peut varier suivant leur état physique, néanmoins je rapporterai les résultats obtenus dans la comparaison de l'intensité de la lumière émise par quelques-unes des substances dont j'ai fait usage, et autres que celles dont il a été question p. 33. On suppose

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 49.

que ces matières, ayant sensiblement même épaisseur, sont excitées dans un même phosphoroscope par un faisceau de rayons solaires qui conserve la même intensité pendant la durée de l'expérience :

CORPS IMPRESSIONNABLES.	INTENSITÉ MAXIMUM de la lumière émise, au maximum de vitesse du phosphoroscope n° 1.
Azotate d'urane....................................	100
Sulfure de strontium (lumineux vert), p. 46 et 47...	6,000
Sulfure de calcium (lumineux bleu), p. 45..........	4,261
Sulfure de barium (lumineux vert), p. 49..........	2,817
Verre (crown ordinaire)...........................	0,184
Sulfure de calcium (lumineux vert), p. 44.........	0,136
Diamant (lumineux bleu), p. 36....................	0,123
Fluorure de calcium (chlorophane verte), p. 36.....	0,079
Mellite (lumineuse verte).........................	0,033
Silicate de chaux naturel (wollastonite)...........	0,029

Dans les expériences qui ont fait le sujet de ce Mémoire, j'ai supposé que les rayons solaires incidents tombaient perpendiculairement sur la surface des corps transparents taillés, ou bien de ceux opaques qui étaient en poussière et placés sur du mica. S'il est nécessaire que la lumière pénètre à une certaine profondeur pour exciter les molécules, il est évident que, sur une surface polie, un même faisceau lumineux donnera un effet plus ou moins marqué, suivant qu'il sera incliné de telle ou telle manière, et que par suite de la polarisation du rayon incident il s'en réfléchira des quantités différentes.

Pour vérifier cette supposition, on a fixé dans le phosphoroscope une lame de verre d'urane bien plane, dont on pouvait faire varier la position par rapport à celle du fais-

ceau incident ; puis on a polarisé la lumière incidente en faisant passer le faisceau de rayons solaires au travers d'un prisme de Nicol. En inclinant alors plus ou moins la petite lame de verre, j'ai constaté que lorsque le plan de réflexion sur le verre était parallèle au plan de polarisation, et que l'incidence se trouvait de 35° environ avec la surface, auquel cas une grande partie de la lumière incidente était réfléchie, alors on avait le minimum d'effet lumineux transmis par phosphorescence, effet de lumière dû à l'action propre du verre et que l'on mesurait avec le photomètre ; en mettant le plan de réflexion perpendiculaire au plan d'incidence, ce qui fait que la lumière ne se réfléchit plus que très-faiblement, on a le maximum d'effet dans le phosphoroscope, ce qui prouve que dans ce cas le maximum d'action est communiqué par la lumière incidente à la substance active.

Ainsi il ne suffit pas que la lumière tombe sur la surface d'un corps et il est nécessaire qu'elle pénètre à une certaine profondeur dans ce corps pour que les molécules qui sont situées près de sa surface puissent être impressionnées.

Résumé et Conclusions.

En résumé, l'étude de l'intensité de la lumière émise par les corps après l'insolation, en vertu de leur action propre, conduit aux conséquences suivantes :

1° Lorsqu'un corps impressionnable est soumis à l'action de la lumière, pendant cette action il acquiert, au bout d'un temps en général très-court, mais qui dépend de l'intensité lumineuse et de la nature du corps, un état d'équilibre en vertu duquel il émet des rayons dont *l'intensité est proportionnelle à l'intensité des rayons excitateurs.*

2° L'intensité de la lumière émise ainsi, comparée à celle de la lumière solaire blanche incidente, abstraction faite de la couleur, ne dépasse pas 1 à 2 millionièmes de l'inten-

sité de cette lumière ; elle peut être beaucoup moindre avec les corps peu impressionnables.

3° Lorsqu'un corps, après une insolation préalable, est rentré subitement dans l'obscurité, il émet des rayons dont l'intensité décroît plus ou moins rapidement suivant la nature et l'état de ce corps. Quand l'émission des rayons perceptibles est de courte durée et inférieure en général à une seconde de temps, la loi suivant laquelle s'effectue la déperdition de la lumière est telle, que la différence entre les logarithmes des intensités lumineuses prises à des temps différents depuis l'origine de l'extinction est sensiblement proportionnelle à la différence de ces mêmes temps, et cela quelle que soit l'intensité de la lumière excitatrice. On peut encore exprimer cette conclusion en disant que la vitesse d'extinction est indépendante de l'intensité de la lumière incidente et proportionnelle à l'intensité de la lumière émise, et que la loi qui règle l'extinction de la lumière du corps est la même que celle du refroidissement des corps échauffés quand les différences de leur température sur celle de l'air ambiant sont assez petites.

4° La mesure de la vitesse de déperdition de la lumière permet de déterminer le rapport du pouvoir émissif des corps à leur capacité pour la lumière. Avec l'alumine, ce rapport reste sensiblement le même, quel que soit l'état moléculaire du corps, que ce corps soit cristallisé, fondu ou pulvérulent, et bien que l'intensité maximum de la lumière émise à l'origine de l'extinction soit bien différente. En admettant la loi d'extinction qui vient d'être indiquée, on peut déterminer, pour les corps compris dans la catégorie précédente, la quantité totale de lumière émise, c'est-à-dire la somme d'action reçue par les corps pour une intensité donnée des rayons incidents.

5° Lorsque les corps impressionnables rentrés subitement dans l'obscurité passent successivement par différentes teintes, c'est-à-dire que les rayons émis différemment ré-

frangibles ont des durées inégales (exemples : diamant, fluorure de calcium, silicate de chaux, etc.), ou bien que l'émission lumineuse offre une certaine durée et dépasse 1 seconde de temps (exemples : sulfures alcalino-terreux, etc.), la loi précédente ne s'applique plus. Il est possible que la différence qui existe entre les résultats observés et ceux que l'on déduirait du calcul d'après la loi énoncée dans la troisième conclusion, tienne à ce que les rayons différemment réfrangibles et même les rayons de semblable couleur émis par les corps (*voir* p. 58, 59 et 62) aient des durées inégales, et par conséquent des vitesses d'extinction différentes. En tout cas, entre certaines limites les résultats des expériences sont assez bien représentés par une expression empirique simple de la forme

$$i^m(t+c)=c,$$

i représentant l'intensité de la lumière émise après un temps t, celle qui est émise à l'origine de l'extinction étant représentée par 1 ; c est un coefficient qui peut recevoir différentes valeurs dans le cours d'une même expérience, et m un exposant qui varie entre 0,5 et 1.

6° D'après les résultats précédents, on trouve que pour les substances qui donnent une émission lumineuse de longue durée, la vitesse de déperdition de la lumière varie plus rapidement avec l'intensité de cette lumière que pour les corps dont la persistance est de courte durée, et que cette vitesse est sensiblement proportionnelle à une puissance de l'intensité lumineuse comprise entre $\frac{3}{2}$ et 2. On ne peut expliquer la longue durée pendant laquelle brillent ces substances que parce qu'elles reçoivent de la part de la lumière extérieure une plus grande somme d'action que les corps qui s'éteignent avec rapidité.

7° Les résultats des expériences faites avec les corps qui émettent pendant très-longtemps de la lumière dans l'ob-

scurité, permettent de montrer de quelle merveilleuse faculté l'organe de la vision est doué et quel est le peu d'intensité des plus faibles lueurs qu'il puisse comparer et de celles qu'il peut distinguer. Si l'on prend comme terme de comparaison l'intensité de la lumière solaire quand cet astre est le plus élevé sur l'horizon à l'époque du solstice d'été et que le ciel est pur, on trouve alors que le sulfure de strontium lumineux vert, rentré subitement dans l'obscurité après avoir été insolé, émet des rayons lumineux de moins en moins intenses et qui peuvent encore être comparés à une lumière artificielle après $1^h\ 30^m$; au bout de ce temps, l'intensité des rayons émis est à celle des rayons solaires incidents, à surface égale, comme 1 est à 10^{11}. Passé ce terme, les comparaisons directes deviennent impossibles, mais on continue encore à percevoir de la lumière pendant plus d'un jour, bien que pendant cet intervalle de temps l'intensité des rayons émis par le corps insolé ait été toujours en diminuant. On peut néanmoins évaluer approximativement la faible intensité des rayons émis : si l'on suppose que les rayons solaires soient atténués de façon à ne plus avoir que la millionième partie de leur intensité première, dans cet état ils seraient 10 millions de fois plus intenses que les lueurs qui sont encore distinctes après un séjour de 30 heures du sulfure de strontium dans l'obscurité; l'intensité est alors à celle de la lumière solaire primitive comme $1 : 10^{13}$. Le corps reste encore lumineux après ce temps, mais il est impossible de pouvoir suivre d'une manière certaine les changements qu'il présente ultérieurement.

Ces résultats montrent combien on peut aller loin dans l'étude de la lumière émise par les corps, même lorsque les effets sont très-faibles, et entre quelles limites éloignées l'organe de la vision est impressionnable et peut comparer les effets qu'il perçoit.

8° L'action de la chaleur sur les corps lumineux par

insolation se fait sentir temporairement ou d'une manière permanente : son action temporaire consiste en ce que par élévation de température la réfrangibilité comme l'intensité de la lumière émise après l'insolation change, et en ce que les effets lumineux tendent à diminuer et même à cesser à partir d'un certain degré de température. Il semble que les causes qui tendent à écarter les molécules des corps les unes des autres affaiblissent le pouvoir qu'elles ont d'émettre des rayons par action propre, puisque d'un autre côté on sait que les liquides et les gaz, sauf quelques exceptions et dans des circonstances spéciales, ne donnent pas lieu généralement à des effets appréciables.

La chaleur peut agir en modifiant les corps solides d'une manière permanente, et dans ce cas l'action préalable d'une température élevée augmente l'intensité de la lumière émise après l'insolation, mais seulement quand ce corps est revenu à la température ambiante.

9° Les faits observés jusqu'ici montrent que l'intensité de la lumière émise par un corps, quand il a été exposé à la lumière, est essentiellement variable et dépend d'un arrangement moléculaire qui change suivant des circonstances que l'on ne peut pas toujours apprécier; mais quand la composition de la lumière émise reste la même, la loi de son émission, comme on l'a vu dans la quatrième conclusion, reste également la même. Ce résultat prouve que le phénomène d'émission lumineuse par action propre est un phénomène dépendant essentiellement de la nature et de l'etat physique des corps, et qu'il n'est pas possible de rapporter quelques-uns des effets observés à un mélange de substances étrangères. Du reste, les effets présentés par les corps cristallisés obtenus à basse température et toujours identiques à eux-mêmes, effets qui sont tels, que l'intensité et la composition de la lumière restent semblables, mettent cette assertion hors de doute.

10° On a supposé jusqu'ici que les rayons lumineux

excitateurs tombaient perpendiculairement à la surface des corps; mais si les rayons sont plus ou moins inclinés, alors l'intensité des rayons réfléchis et transmis variant suivant les lois connues, les effets lumineux produits par les corps après l'insolation varient proportionnellement entre les mêmes limites. Ces résultats prouvent qu'il ne suffit pas que la lumière tombe sur la surface d'un corps pour l'impressionner, mais qu'il est nécessaire qu'elle pénètre à une certaine profondeur dans ce corps pour mettre en vibration ses molécules.

Je compte, dans la suite de ces recherches, m'occuper de nouveau du pouvoir absorbant des corps pour la lumière (*), ainsi que des modifications que ces corps peuvent subir au moyen d'effets mécaniques ou physiques, de façon à présenter une émission de rayons variables d'intensité et de composition.

(*) Les recherches sur la chaleur rayonnante et celles sur les raies obscures que l'on observe dans les spectres formés par les rayons qui traversent certaines flammes, raies qui correspondent aux lignes brillantes que donnent ces flammes, ont conduit à admettre que dans les corps le rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant pour certains rayons est constant. Mais s'il s'agit de corps impressionnables soumis à l'action de la lumière et des rayons émis en vertu de l'action propre de ces corps, il n'en est pas ainsi, car il n'y a en général aucun rapport entre la réfrangibilité des rayons actifs et celle des rayons émis.

M. Kirchoff, dans un travail relatif à la démonstration du théorème précédent (*Annales de Poggendorff*, t. CIX, p. 275), dit également que les corps rendus lumineux par électrisation ou fluorescence doivent être exclus du nombre de ceux qui vérifient l'hypothèse de l'égalité du rapport des pouvoirs émissifs et absorbants; il n'admet cette égalité que dans le cas d'une enveloppe parfaitement noire, et dont tous les points sont à la même température, auquel cas le corps ne peut être excité à émettre des rayons lumineux.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les relations volumétriques de l'ozone et sur l'action des décharges électriques sur l'oxygène et sur d'autres gaz; par MM. Th. Andrews et P.-G. Tait.

Dans un Mémoire antérieur (1) MM. Andrews et Tait ont démontré, comme on sait, que l'ozone, qu'ils regardent comme une modification allotropique de l'oxygène, possède une densité au moins 4 fois plus grande que celle de l'oxygène. L'ozone serait de l'oxygène condensé, mais le degré exact et les limites de cette condensation n'ont pas pu être déterminés rigoureusement par l'expérience.

Aujourd'hui ils reprennent l'étude de cette question, à laquelle ils donnent une solution tout à fait inattendue. Ils ont établi que lorsque l'oxygène se convertit en ozone une condensation considérable a lieu; cette condensation est tellement forte, qu'elle constitue en réalité un fait presque incompatible avec l'hypothèse qui consiste à envisager l'ozone comme une modification allotropique et gazeuse de l'oxygène. D'après MM. Andrews et Tait, la densité de l'ozone est au moins 50 fois plus considérable que celle de l'oxygène.

Voici, en résumé, les expériences qui ont conduit les auteurs à émettre cette opinion.

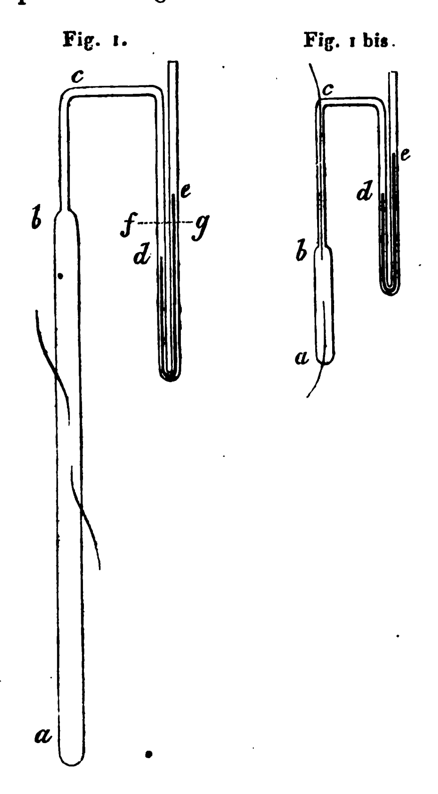
L'oxygène a été converti en ozone soit par des étincelles électriques, soit par des décharges obscures.

Pour obtenir les unes ou les autres, on a employé une

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 333.

machine électrique disposée d'une manière particulière. Son plateau pouvant exécuter 350 tours par minute, elle donnait environ 600 étincelles dans le même espace de temps. En décomposant l'eau, elle donnait dans le même temps $0^{cc},0002$ de gaz tonnant.

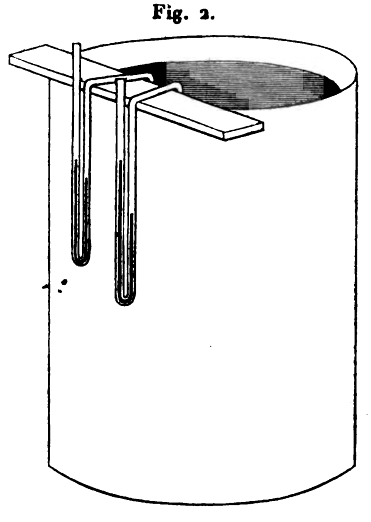
L'appareil destiné à recevoir l'oxygène consistait dans un tube *ab* dans lequel étaient scellés deux fils de platine, et qui était terminé par le tube capillaire recourbé *cde*. Dans les branches *d* et *e* était contenu de l'acide sulfurique monohydraté, servant d'indice pour mesurer les changements de volume qu'éprouvait le gaz contenu dans *abc*.



Pour qu'on pût faire les corrections rendues nécessaires

par les changements de température et de pression pendant l'intervalle de deux observations, on a construit un second appareil de la même forme et du même volume que le premier, et rempli d'air sec. Les lectures étaient faites simultanément dans les deux appareils, dont les réservoirs plongeaient dans un vaste calorimètre, comme le montre la *fig.* 2.

Fig. 2.



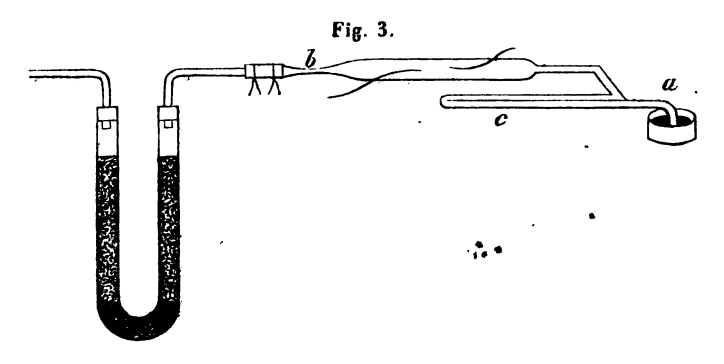
Pour tenir compte des légères différences que pouvaient offrir les diamètres des réservoirs et des tubes capillaires dans l'appareil *primaire* et dans l'appareil *auxiliaire*, on a fait des lectures simultanées sur l'un et l'autre, à des températures différentes. On a déterminé ainsi un coefficient à l'aide duquel les indications des deux appareils ont pu être comparées avec la plus grande exactitude. Cette disposition rendait les variations de volume tellement sensibles, qu'à une différence de niveau de $\frac{1}{1000}$ dans le volume total du gaz correspondait un changement de niveau de 1 millimètre.

Le changement absolu dans le volume du gaz correspondant à une différence de niveau donnée était déterminé par

deux méthodes : premièrement, en observant la différence de niveau produite en abaissant ou en augmentant d'un petit nombre de degrés la température de l'eau du calorimètre; secondement, en déterminant exactement, après l'expérience, la capacité du réservoir et celle du tube capillaire.

Pour remplir les appareils d'oxygène, on a employé la disposition représentée *fig.* 3. Le gaz convenablement pu-

Fig. 3.



rifié et desséché pénètre dans le tube par l'étranglement *b*; l'extrémité recourbée du tube capillaire *a* plonge dans un vase rempli d'acide sulfurique. Lorsque, à la fin de l'opération, tout l'appareil étant rempli d'oxygène pur, on laisse refroidir le gaz, il se produit une contraction qui amène l'acide sulfurique dans le tube capillaire; on ferme alors en *b* et l'appareil se trouve prêt pour l'expérience. Avant de remplir les vaisseaux d'oxygène, on les a lavés avec soin, d'abord à l'acide nitrique bouillant, puis à l'eau, et ensuite on les a desséchés.

L'appareil auxiliaire ayant été rempli de la même manière soit avec de l'air, soit avec de l'oxygène, les deux tubes ont été placés dans le calorimètre, et la différence des niveaux, dans chacun, a été lue avec soin. Après cette opération, les extrémités des branches verticales des tubes recourbés ont été scellés à la lampe; l'appareil primaire a

été enlevé du calorimètre et mis en communication avec la machine électrique pour être exposé soit à l'action des étincelles, soit à celle des décharges obscures. Cette opération terminée, le vase a été replacé dans le calorimètre, les tubes ont été ouverts de nouveau, et la différence des niveaux a été déterminée avec soin.

Voici quelques-uns des résultats généraux qui ont été obtenus, concernant l'action de la décharge électrique sur l'oxygène pur.

1. Lorsqu'une décharge obscure passe à travers l'oxygène pur et sec, une contraction a lieu. Cette contraction s'effectue d'abord rapidement et ensuite lentement, jusqu'à ce qu'elle atteigne une limite, laquelle n'a pas dépassé $\frac{1}{12}$ du volume primitif du gaz.

2. Lorsqu'on fait passer quelques étincelles à travers le gaz dans son état de contraction, il se dilate jusqu'à ce qu'il ait gagné de nouveau les $\frac{2}{3}$ du volume dont il s'était contracté; mais, quelle que soit la durée de l'expérience, jamais il ne recouvre son volume primitif.

3. Lorsqu'on fait passer des étincelles électriques à travers de l'oxygène pur et sec, il se contracte, mais moins que par l'action des décharges obscures. Le volume qu'occupe le gaz dans cette circonstance est égal à celui qu'il prendrait lorsque, contracté par la décharge obscure, il serait soumis à l'action des étincelles.

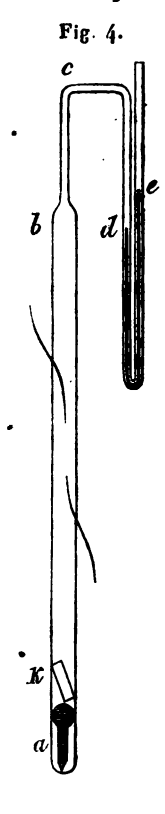
4. Lorsque l'oxygène, contracté soit par la décharge obscure, soit par les étincelles, est exposé pendant un temps très-court à la température de 270°, il est ramené à son volume primitif, et, lorsqu'on ouvre le vase, les réactions de l'ozone ont disparu.

L'oxygène étant contracté par des décharges électriques, on a voulu examiner d'abord les changements qu'éprouve

le volume du gaz contracté lorsqu'on le met en contact avec d'autres corps, tels que le mercure, l'argent, etc.

On a employé pour cela la disposition représentée *fig.* 4.

Fig. 4.



Lorsqu'une ampoule renfermant du mercure est cassée dans un tube rempli d'oxygène contracté par des décharges obscures, le métal perd sa liquidité, fait miroir et se couvre bientôt d'une substance noirâtre demi-pulvérulente. Dans cette expérience, on pouvait s'attendre à voir se produire une contraction égale au volume de l'ozone entré en combinaison avec le merçure. Mais il n'en a pas été ainsi. Non-seulement on n'a jamais observé la moindre contraction,

mais, bien au contraire, une légère augmentation de volume a eu lieu généralement et, chose curieuse, lorsque l'appareil a été abandonné dans le calorimètre, on a vu le gaz se dilater lentement jusqu'à ce qu'il eût recouvré des $\frac{2}{3}$ aux $\frac{5}{6}$ de la contraction première. A ce moment les réactions de l'ozone, qui étaient manifestes auparavant, avaient complétement disparu.

L'argent a donné les mêmes résultats.

Avec l'iode on a observé des phénomènes moins complexes. Une ampoule renfermant de l'iode pur et sec ayant été cassée dans le tube renfermant de l'oxygène contracté, les réactions de l'ozone ont instantanément disparu, et un composé grisâtre a été formé. Le changement de niveau après l'absorption de l'ozone n'a pas dépassé 1 millimètre, quoique la contraction primitive ait atteint 50 millimètres.

En admettant que l'ozone constitue une modification isomérique, les expériences précédentes, et particulièrement la dernière, conduisent à cette conclusion, que ce corps doit posséder une densité au moins 50 fois plus considérable que l'oxygène. Cette conclusion est inévitable, à moins qu'on n'admette qu'en même temps qu'une portion de l'ozone se combine avec l'iode, une autre portion se convertit de nouveau en oxygène et que l'expansion qui résulte de cette dernière action compense sensiblement la contraction due à la première. Une telle supposition toutefois ne peut pas être considérée comme probable.

Pour soumettre cette propriété remarquable de l'ozone à une vérification additionnelle, on a entrepris deux nouvelles séries d'expériences.

Dans la première deux appareils, un primaire et un auxiliaire, munis de longs réservoirs ont été remplis d'oxygène pur et sec, de petites ampoules hermétiquement scellées et renfermant une certaine quantité de la même solution d'iodure de potassium ayant été placées préalablement dans chacun de ces réservoirs. Des décharges obscures

ont été dirigées ensuite à travers le tube primaire, de manière à produire une forte contraction. Les niveaux de l'acide ayant été observés soigneusement dans les tubes capillaires, on a fermé les bouts de ceux-ci et on a imprimé quelques secousses aux appareils de façon à briser les ampoules; dans l'appareil primaire, la solution d'iodure s'est aussitôt colorée en brun foncé, l'iode ayant été mis en liberté par l'ozone. Dans l'appareil secondaire aucune coloration ne s'est produite.

En replaçant les vaisseaux dans le calorimètre et en ouvrant les tubes capillaires on a observé un changement de niveau indiquant une expansion considérable dans les deux réservoirs. Dans l'appareil auxiliaire cette expansion était due à la tension de la vapeur de la solution d'iode; dans l'appareil primaire elle eût dû être moindre en raison de l'absorption de l'ozone, si le volume de ce corps était capable d'être mesuré. Or les différences observées entre ces expansions dans les deux appareils ont été insignifiantes, comme on peut s'en convaincre par les nombres inscrits dans le tableau suivant. La première colonne indique la contraction produite par des décharges obscures, dans l'appareil primaire, avant que les ampoules aient été brisées; la seconde indique la température; la troisième et la quatrième les expansions respectives dans les vaisseaux primaire et auxiliaire; enfin la dernière les différences entre les nombres inscrits dans la cinquième et la quatrième, différences correspondant au volume de l'ozone absorbé.

	mm	o	mm	mm	mm
I....	81,5	11,0	68,5	70,0	— 1,5
II...	62,2	13,5	79,5	80,0	— 0,5
III...	72,2	8,7	50,7	52,0	— 1,3
IV...	63,5	12,2	71,5	73,0	— 1,5
V....	45,5	16,2	87,0	89,2	— 2,2

La solution d'iodure de potassium était très-faible, et de concentration différente dans les diverses expériences. On

s'est assuré d'ailleurs par des essais directs que l'iode mis en liberté dans le vaisseau primaire n'affectait en aucune façon la tension de vapeur de la solution.

D'après la moyenne des nombres précédents, la densité de l'ozone doit être exprimée approximativement par le nombre 60, en supposant que l'ozone soit une modification allotropique de l'oxygène; en d'autres termes, l'ozone doit être un gaz six fois plus léger seulement que le métal lithium.

Dans la dernière série d'expériences, la quantité d'iode mis en liberté dans la solution d'iodure de potassium a été déterminée par l'analyse, et le poids de l'ozone qu'on en a déduit a été comparé au poids de l'ozone calculé d'après la contraction que l'oxygène avait éprouvée par les décharges obscures. Les résultats de ces expériences ne s'accordent point rigoureusement avec ceux qu'on avait déduits des précédentes : toutefois en prenant la moyenne de toutes les séries d'expériences, on est conduit à cette conséquence que la densité de l'ozone est presque infinie.

Le fait communément admis qu'un volume donné d'oxygène peut être converti entièrement en ozone par le passage d'étincelles électriques est erroné.

Dans des expériences variées, avec des tubes de différentes formes et grandeurs, les auteurs n'ont jamais réussi à transformer plus d'un douzième d'oxygène en ozone et cela dans les circonstances les plus favorables en employant des décharges obscures; car par l'action des étincelles une proportion beaucoup moins grande d'oxygène peut être transformée en ozone.

L'ozone obtenu par l'électrolyse donne des résultats à peu près semblables à ceux qu'on vient de décrire : il ne possède point un volume appréciable par l'expérience.

L'ozone électrolytique ne peut pas être condensé sous la pression ordinaire par le froid produit à l'aide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther.

D'autres gaz ont été soumis à l'action des étincelles et des décharges obscures.

L'*hydrogène* préparé et purifié avec soin n'a éprouvé aucun changement de volume. Il semble conduire beaucoup mieux l'électricité que l'oxygène.

L'*azote* a donné également des résultats négatifs.

L'*acide carbonique* est décomposé rapidement par l'étincelle, lentement par la décharge obscure. Dans les deux cas il se produit une expansion.

Le *cyanogène* est décomposé facilement avec dépôt de charbon : il offre une si grande résistance au passage de l'électricité, que l'action de la décharge obscure n'a pas pu être étudiée.

Le *protoxyde d'azote* est rapidement attaqué par l'étincelle, avec formation d'acide hyponitrique. 8 volumes de protoxyde d'azote tendent à se convertir en 4 volumes d'acide hyponitrique et en 6 volumes d'azote.

Le *bioxyde d'azote* éprouve comme l'oxygène une contraction lorsqu'il est soumis à l'action de l'étincelle ou de la décharge obscure. Il est très-facilement décomposé dans les deux circonstances, et se convertit en azote et en acide hyponitrique. 8 volumes de deutoxyde d'azote tendent à se convertir en 4 volumes d'acide hyponitrique et en 2 volumes d'azote.

L'*oxyde de carbone* soumis à l'action d'une décharge obscure éprouve une contraction ; la surface du fil de platine positif se couvre d'un dépôt continu couleur de bronze.

Lorsque, dans ces conditions, on fait passer des étincelles à travers le gaz, la contraction est détruite en grande partie comme dans le cas de l'oxygène.

En continuant à faire passer des décharges obscures dans le gaz, la contraction augmente. Dans une expérience où l'on à fait marcher la machine pendant soixante heures, on a réduit le gaz au $\frac{1}{3}$ de son volume primitif. Le résidu

était formé par de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone non décomposé.

L'*air atmosphérique* éprouve une diminution de volume par l'action de la décharge obscure. Mais cet effet se produit plus vite qu'avec le gaz oxygène et la contraction est moins considérable qu'avec ce gaz.

En terminant, les auteurs font remarquer que les expériences précédentes augmentent plutôt qu'elles ne diminuent les difficultés qu'on éprouve à déterminer la vraie nature de l'ozone. En effet, pour concilier ces expériences avec l'hypothèse d'une modification allotropique, il devient nécessaire d'attribuer à l'ozone une densité infiniment supérieure à celle d'aucun autre gaz ou d'aucune autre vapeur, densité qui le rapprocherait davantage des solides et des liquides que des gaz. D'un autre côté, il paraît difficile d'admettre que l'ozone constitue à la température ordinaire un corps solide ou liquide, dont les particules seraient suspendues à l'état de division extrême dans l'oxygène avec lequel il est toujours mélangé. Car non-seulement l'ozone passe à travers des tubes renfermant des fragments de pierre ponce imprégnés d'acide sulfurique, mais encore il peut séjourner pendant plusieurs heures dans ces tubes sans perdre ses propriétés caractéristiques.

L'ozone peut être formé avec de l'oxygène pur et sec et dans des conditions qui excluent la possibilité qu'il renferme autre chose que de l'oxygène ou ses éléments, si l'on parvenait à démontrer que l'oxygène lui-même est un corps composé. Or, en terminant, les auteurs soulèvent précisément la question de savoir si l'oxygène, lorsqu'il se convertit en ozone, n'éprouve pas une altération plus profonde qu'un simple changement allotropique; en un mot, s'il n'est point décomposé. Ils admettent que cette hypothèse expliquerait tous les phénomènes qui s'accomplissent lorsqu'on fait passer des décharges électriques à travers l'oxygène, et ils font remarquer qu'en effet les conditions sous

lesquelles l'ozone est formé aux dépens de l'oxygène par la décharge électrique, sont précisément celles qui déterminent la décomposition d'autres gaz qu'on connaît comme composés.

Sur l'alliage fusible de Wood (1).

D'après M. Wood, l'alliage renfermant 1 à 2 parties de cadmium, 2 parties d'étain, 4 parties de plomb et 7 à 8 parties de bismuth, fond entre 66° et 71° centigrades.

Existence de l'ozone dans le règne minéral; par M. Schrœtter (2).

On trouve à Wölsendorf, dans le Palatinat supérieur, une variété de spath fluor qui présente cette particularité singulière de répandre une forte odeur lorsqu'on le raye avec un corps dur, ou lorsqu'on le broie dans un mortier. M. Schaffhäult a cru reconnaître la cause de ce phénomène dans l'existence d'une petite quantité d'hypochlorite de chaux dans le minéral; la même opinion a été exprimée récemment par M. Schœnbein.

M. Schrœtter attribue l'odeur de cette chaux fluatée au dégagement de l'ozone. Il suffit de broyer un fragment du minéral de la grosseur d'un pois pour que l'odeur de l'ozone se manifeste. Il en est de même lorsqu'on broie le minéral sous l'eau. Celle-ci n'exerce après cette opération aucune action sur l'iodure de potassium amidonné, ce qui exclut la possibilité de la présence du chlore ou de l'acide hypo-

---

(1) *Silliman's American Journal* [2], t. XXX, p. 271; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVII, p. 144 (nouvelle série, t. XLI).

(2) *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, t. XLI (12 juillet 1860).

chloreux. L'odeur se manifeste avec une intensité au moins égale lorsque le minéral est broyé sous une couche de carbonate de potasse ou même de potasse caustique; mais dans ce cas elle ne tarde pas à disparaître.

Lorsqu'on chauffe un petit fragment du minéral placé au fond d'un tube bouché dans lequel on a introduit une bande de papier ioduré et amidonné, celui-ci bleuit. Broyé dans un mortier d'agate sous une couche d'une solution d'iodure de potassium amidonné, le minéral bleuit cette solution.

Mais cette même solution n'est point bleuie lorsqu'on y dirige un courant d'air dans lequel on a chauffé le minéral à une douce chaleur, et qu'on a ensuite fait passer à travers des fragments de porcelaine incandescents. Cette dernière expérience semble concluante; car, si le minéral dégageait de l'acide hypochloreux, celui-ci se serait transformé à une température rouge en chlore et en oxygène, et l'iodure de potassium eût été décomposé. Les expériences précédentes trouvent au contraire une explication plausible si l'on admet que l'odeur est due au dégagement de l'ozone qui décompose l'iodure de potassium, mais qui, une fois détruit par la chaleur, ne peut plus produire cet effet.

D'après quelques expériences quantitatives, l'auteur admet que la chaux fluatée de Wölsendorf renferme au maximum 0,2 pour 100 d'ozone.

L'auteur a constaté en outre qu'en faisant passer un courant d'air ozonisé sur des morceaux de la même variété de spath fluor mais qui ne renferment point d'ozone, ces morceaux absorbent de l'ozone.

La pierre ponce elle-même, lorsqu'elle a séjourné pendant longtemps dans l'air ozonisé, acquiert la propriété de bleuir l'iodure de potassium.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la conductibilité électrique du charbon et des oxydes métalliques ; par M. Beetz (1).

On sait que la conductibilité électrique des liquides augmente et que celle des solides diminue par l'élévation de température. Quelques exceptions apparentes à cette règle dans le cas des corps solides s'expliquent par l'existence d'une conductibilité électrolytique dans des solides ramollis, mais non entièrement fondus (2). Toutefois on a signalé dans ces derniers temps des faits qui ne se prêtent pas à cette explication. M. Meidinger a trouvé que la conductibilité des oxydes métalliques et de la marcassite augmente par l'élévation de température, et s'est assuré, par l'absence de toute polarisation des électrodes, qu'il n'y avait pas électrolyse ; M. Matthiessen a fait une observation analogue sur le graphite et sur le charbon.

Ces anomalies s'expliquent, suivant M. Beetz, de la manière la plus simple. Tous les corps dont il s'agit, charbon, graphite, oxydes et sulfures métalliques, sont des assemblages de particules de dimensions sensibles, très-imparfaitement cohérentes. Lorsqu'on vient à en élever la température, la conductibilité propre de chaque particule est diminuée ; mais leur dilatation déterminant un contact plus parfait entre les particules voisines, on conçoit qu'il puisse y avoir

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXI, p. 619 (novembre 1860).

(2) Voyez à ce sujet trois Mémoires de M. Hittorff, de M. Buff et de M. Beetz dans ces *Annales*, 3e série, t. XXXIV et XLII.

compensation et même plus que compensation, et qu'ainsi la conductibilité de la masse du corps soit augmentée. L'expérience suivante est une imitation artificielle des circonstances que suppose cette explication. On remplit une capsule métallique de limaille de cuivre, on fait communiquer la capsule avec l'un des pôles d'un couple voltaïque, la limaille avec le deuxième pôle, et on introduit un galvanomètre sensible dans le circuit. On ne constate qu'un courant très-faible; mais si l'on chauffe la capsule, l'intensité de ce courant augmente très-rapidement, pour revenir par le refroidissement à sa valeur primitive. La limaille de fer et l'éponge de platine donnent les mêmes résultats. La compression mécanique de l'éponge de platine en augmente également la conductibilité. Les expériences sur le platine méritent surtout d'être remarquées en ce qu'elles ne comportent pas l'objection qu'on pourrait tirer, dans le cas du cuivre et du fer, de la présence d'une mince couche d'oxyde à la surface des grains de limaille.

Il est dans la nature du phénomène que l'action contraire des deux causes qui viennent d'être signalées ne donne pas toujours des résultats de même sens. M. Beetz a trouvé en effet un échantillon de charbon dont la conductibilité ne variait pas avec la température et un autre dont la conductibilité diminuait par l'échauffement.

Mémoire sur le courant produit par la peau de la grenouille; par M. Budge (1).

L'expérience célèbre de Galvani sur la contraction musculaire produite par le contact du nerf crural avec les muscles de la jambe de la grenouille réussit mieux sur les muscles recouverts de peau que sur les muscles écorchés. C'est en cherchant à s'expliquer cette particularité curieuse,

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXI, p. 537 (décembre 1860).

signalée déjà par Pfaff, Jean Müller et M. du Bois-Reymond, que M. Budge a découvert une source d'électricité animale dans la peau de la grenouille.

Pour en démontrer l'existence, on prend un fragment de peau de grenouille, on l'enroule sur lui-même de manière à constituer un cylindre de quelques millimètres de diamètre, on fait dans ce cylindre une section perpendiculaire à l'axe à l'aide de ciseaux bien tranchants et on le pose sur les coussinets conducteurs de l'appareil de M. du Bois-Reymond (1), de manière à toucher l'un des coussinets par la section qui vient d'être faite et l'autre par sa périphérie. On obtient ainsi un courant dont l'intensité est comparable à celle du courant musculaire et qui est dirigé, à travers le galvanomètre, de la section transversale artificielle à la surface naturelle de la peau. Ce résultat est parfaitement constant, quel que soit celui des deux coussinets conducteurs avec lequel le contact ait été établi le premier.

On peut d'ailleurs constater l'existence du même courant sur un simple fragment de peau non enroulé en cylindre. Seulement les résultats sont plus faibles et la manipulation est plus délicate. Il faut toucher l'un des coussinets avec la section transversale de la peau, et l'autre avec la surface extérieure naturelle. Des expériences nombreuses ont conduit M. Budge à formuler les propositions suivantes :

On n'obtient de courant puissant et de direction constante qu'en opposant l'une à l'autre la section transversale et la surface extérieure de la peau.

On peut obtenir de faibles courants en touchant avec les coussinets deux points différents de la surface extérieure de la peau.

---

(1) Cet appareil, bien connu de tous les physiciens, a reçu dans ces dernières années un perfectionnement important par la substitution d'électrodes en zinc amalgamé plongeant dans une dissolution de sulfate de zinc aux anciennes électrodes de platine plongeant dans une dissolutinn de sel marin.

On n'obtient que des courants à peu près nuls par l'opposition de deux sections transversales.

Enfin on peut constater très-simplement l'existence du courant de la peau en substituant au galvanomètre le nerf d'une grenouille en communication avec les muscles de la jambe. Sur deux coussinets imbibés d'eau distillée on pose d'abord un cylindre de peau préparé comme il a été dit plus haut, puis le nerf de la grenouille. A l'instant où le contact est établi, la contraction des muscles accuse le passage d'un courant à travers le nerf. Aucune contraction ne s'observe si le cylindre touche les deux coussinets par deux points de sa surface extérieure ou par deux sections transversales.

Mémoire sur la réflexion de la lumière à la surface de séparation de deux milieux transparents isotropes; par M. Lorenz (1).

Dans les diverses théories de la réflexion proposées jusqu'à ce jour, on a généralement supposé que la constitution de l'éther variait brusquement à la surface de séparation de deux milieux, bien qu'un changement continu de constitution doive être jugé beaucoup plus probable qu'une discontinuité absolue. M. Lorenz s'est proposé de traiter la question dans l'hypothèse de la continuité, et l'objet de son Mémoire est de montrer que les formules de Fresnel suffisent à l'explication des faits observés par M. Jamin dans ses recherches expérimentales sur la réflexion, si l'on admet que l'indice de réfraction varie d'une manière continue.

Il résulte des principes de Fresnel que si x est l'angle d'incidence, x' l'angle de réfraction, les amplitudes des vibrations réfléchies et réfractées sont représentées par

$$-\frac{\sin(x-x')}{\sin(x+x')} \quad \text{et} \quad \frac{2\cos x \sin x'}{\sin(x+x')}$$

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXI, p. 460 (novembre 1860).

si la lumière incidente est polarisée dans le plan d'incidence, et par

$$\frac{\text{tang}(x - x')}{\text{tang}(x + x')} \quad \text{et} \quad \frac{2\cos x \sin x'}{\sin(x + x')\cos(x - x')}$$

si la lumière incidente est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, l'amplitude des vibrations incidentes étant dans l'un et l'autre cas prise pour unité. Si l'on suppose que, l'indice de réfraction différant infiniment peu de l'unité, l'angle de réfraction diffère infiniment peu de l'angle d'incidence, et qu'on le représente par $x + dx$, ces expressions deviennent

$$\frac{dx}{\sin 2x} \quad \text{et} \quad 1 + \frac{dx}{\sin 2x}$$

pour la lumière polarisée dans le plan d'incidence,

$$-\frac{dx}{\text{tang}\, 2x} \quad \text{et} \quad 1 + \frac{dx}{\sin 2x}$$

pour la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. Dans le passage d'un milieu à l'autre la lumière traversant une série de couches parallèles dont l'indice de réfraction varie d'une manière continue, l'angle d'incidence variera aussi d'une manière continue depuis une valeur initiale α jusqu'à une valeur finale β qu'il conservera à partir de la couche où la constitution de l'éther est devenue sensiblement constante.

Supposons d'abord que le changement de constitution de l'éther se fasse avec une telle rapidité, qu'on puisse négliger par rapport aux longueurs d'ondulation l'épaisseur de la couche où ce changement s'opère. Désignons par χ l'amplitude du rayon réfracté dans la couche où l'angle d'incidence est x, $d\chi$ le changement d'amplitude qui a lieu dans le passage de cette couche à la suivante, on aura, en

vertu des formules ci-dessus, quelle que soit la polarisation de la lumière incidente,

$$\frac{d\chi}{\chi} = \frac{dx}{\sin 2x},$$

d'où

$$\chi = A\sqrt{\frac{\tang x}{\tang \alpha}},$$

A étant l'amplitude des vibrations incidentes, ou, ce qui revient au même, la valeur de χ correspondante à $x = \alpha$. A la sortie de la couche de constitution variable, cette expression a pris la valeur constante $A\sqrt{\frac{\tang \beta}{\tang \alpha}}$, mais il est évident qu'elle ne représente pas l'amplitude véritable du rayon transmis dans le second milieu et qu'il faut la combiner avec les amplitudes de tous les rayons réfléchis un nombre pair de fois dans la couche de constitution variable. En raison de l'hypothèse sur l'épaisseur de cette couche, on pourra négliger les différences de marche de ces divers rayons et les combiner simplement par voie d'addition. Considérons en premier lieu les rayons réfléchis deux fois. Soit x l'angle d'incidence au point où s'opère la première réflexion, l'amplitude du rayon réfléchi sera représentée par $\frac{\chi dx}{\sin 2x}$ si la lumière est polarisée dans le plan d'incidence, et par $-\frac{\chi dx}{\tang 2x}$ si la lumière est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. En posant dans le premier cas

$$u = \frac{1}{2}\log \tang x,$$

et dans le second

$$u = -\frac{1}{2}\log \sin 2x,$$

on peut mettre l'une ou l'autre de ces expressions sous la

forme χdu. Après cette première réflexion le rayon traverse une seconde fois une partie des couches qu'il avait déjà rencontrées, jusqu'au point où il se réfléchit de nouveau. Désignons par x_1 l'incidence en ce point, il est clair que les réfractions successives auront modifié l'amplitude du rayon de manière à lui faire prendre la valeur

$$\chi du \sqrt{\frac{\tang x_1}{\tang x}} = \mathrm{A} \sqrt{\frac{\tang x_1}{\tang \alpha}} du.$$

La seconde réflexion s'opérant à la surface de séparation de deux couches où les angles d'incidence sont x_1 et $x_1 - dx_1$, l'amplitude du rayon réfléchi deux fois sera

$$-\mathrm{A} \sqrt{\frac{\tang x_1}{\tang \alpha}} du\, du_1,$$

u_1 désignant une expression composée avec x_1 comme u l'est avec x. Enfin en se propageant jusqu'à la limite de la couche de constitution variable, le rayon éprouvera dans son amplitude une série de modifications successives qui lui donneront la valeur définitive

$$-\mathrm{A} \sqrt{\frac{\tang \beta}{\tang \alpha}} du\, du_1.$$

Il résulte de là que la somme des amplitudes de tous les rayons réfléchis deux fois sera exprimée par l'intégrale double

$$-\mathrm{A} \sqrt{\frac{\tang \beta}{\tang \alpha}} \int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u} du_1.$$

On trouverait de même l'expression de la somme des rayons réfléchis 4, 6, 8,... fois, et on arriverait ainsi à l'expression complète de l'amplitude des vibrations du

rayon transmis :

$$A\sqrt{\frac{\tan\beta}{\tan\alpha}}\left[1-\int_{u_\alpha}^{u_\beta}du\int_{u_\alpha}^{u}du_1\right.$$
$$\left.+\int_{u_\alpha}^{u_\beta}du\int_{u_\alpha}^{u}du_1\int_{u_1}^{u_\beta}du_2\int_{u_\alpha}^{u_2}du_3-\ldots\right].$$

Pour déterminer la valeur de la série comprise entre les parenthèses, on remplace u_α par u à la limite inférieure de la dernière seulement des intégrations indiquées dans chaque terme; la série devient ainsi une fonction de u, et en la représentant par le signe $f(u)$, on trouve sans difficulté

$$f(u)=1-\int_{u_\alpha}^{u_\beta}du\int_{u_\alpha}^{u}du_1\left[1-\int_{u_1}^{u_\beta}du_2\int_{u_\alpha}^{u_2}du_3+\ldots\right]$$
$$=1-\int_{u_\alpha}^{u_\beta}du\int_{u_\alpha}^{u}f(u_1)du_1,$$

d'où, par deux différentiations successives,

$$f'(u)=\int_{u_\alpha}^{u}f(u_1)du_1,$$
$$f''(u)=f(u).$$

Cette dernière relation conduit à

$$f(u)=Ce^{u}+C'e^{-u},$$

et comme $f(u)$ se réduit à zéro pour $u=u_\beta$ et $f'(u)$ à 1 pour $u=u_\alpha$, on a en définitive

$$f(u)=\frac{e^{u-u_\alpha}+e^{u_\alpha-u}}{e^{u_\alpha-u_\beta}+e^{u_\alpha-u_\beta}}.$$

Donc enfin l'expression de l'amplitude des vibrations trans-

mises est

$$A\sqrt{\frac{\tang\beta}{\tang\alpha}}f(u_\alpha) = A\sqrt{\frac{\tang\beta}{\tang\alpha}}\frac{2}{e^{u_\beta - u_\alpha} + e^{u_\alpha - u_\beta}}.$$

$$= \frac{2A\cos\alpha\sin\beta}{\sin(\alpha+\beta)}$$

si la lumière est polarisée dans le plan d'incidence,

$$= \frac{2A\cos\alpha\sin\beta}{\sin(\alpha+\beta)\cos(\alpha-\beta)}$$

si la lumière est polarisée dans le plan perpendiculaire. Mais ces formules sont précisément les formules de Fresnel elles-mêmes. On retrouverait, par des calculs tout semblables, les expressions habituelles de l'amplitude des vibrations réfléchies. Il est bon de remarquer que ce mode de démonstration n'implique pas l'exactitude des principes de Fresnel eux-mêmes; il ne suppose au fond que les formules par lesquelles on a exprimé plus haut (page 118) les amplitudes des vibrations réfléchies et réfractées dans le cas où l'indice de réfraction est infiniment peu différent de l'unité, et il est très-possible que ces formules simples puissent se déduire de principes différents de ceux de Fresnel.

Considérons maintenant le cas où l'épaisseur de la couche de constitution variable est sensible par rapport aux longueurs d'ondulation, et considérons d'abord le rayon réfléchi, la lumière incidente étant polarisée dans l'un des azimuts principaux. Appelons δ, δ_1, δ_2,..., etc., les différences de phase entre le rayon réfléchi par la première surface de la couche à constitution variable, et les rayons réfléchis par les couches élémentaires où les incidences sont x, x_1, x_2..., etc., on trouvera aisément que si la vibration incidente est représentée par

$$A\cos kt,$$

la résultante des vibrations réfléchies sera représentée

par

$$A\left[\int_{u_\alpha}^{u_\beta} du\cos(kt-\delta) - \int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_\beta} du_2 \times \cos(kt-\delta+\delta_1-\delta_2) + \ldots\right],$$

expression qu'on peut considérer comme la partie réelle de

$$A\int_{u_\alpha}^{u_\beta} e^{(kt-\delta)\sqrt{-1}} f(u)\,du,$$

$f(u)$ étant définie par la relation

$$f(u) = 1 - \int_{u_\alpha}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_\beta} du_2\, e^{(\delta_1-\delta_2)\sqrt{-1}} f(u_2).$$

On déduit de cette relation l'équation différentielle

$$\frac{d}{du}\left[e^{-\delta\sqrt{-1}} f'(u)\right] = e^{-\delta\sqrt{-1}} f(u),$$

qui a pour intégrale

$$f(u) = e^{\lambda\sqrt{-1}}\,\frac{e^{u-u_\beta} + e^{u_\beta-u}}{e^{u_\alpha-u_\beta} + e^{u_\beta-u_\alpha}},$$

si λ est déterminé par l'équation différentielle

$$\frac{d^2\lambda}{du^2} + \frac{e^{u-u_\beta} - e^{u_\beta-u}}{e^{u-u_\beta} + e^{u_\beta-u}} \cdot \frac{d(2\lambda-\delta)}{du} + \frac{d\lambda}{du}\frac{d(\lambda-\delta)}{du}\sqrt{-1} = 0,$$

et assujetti aux conditions

$$\lambda = 0 \quad \text{pour} \quad u = u_\alpha$$

$$\frac{d\lambda}{du} = 0 \quad \text{pour} \quad u = u_\beta.$$

Si l'on suppose que $\frac{d\delta}{du}$ et $\frac{d\lambda}{du}$ soient simultanément très-petits, on peut négliger le dernier terme de l'équation qui détermine λ, et on en déduit immédiatement

$$\frac{d\lambda}{du} = -\frac{1}{\left(e^{u-u_\beta}+e^{u_\beta-u}\right)^2}\int_u^{u_\beta}\left[e^{2(u-u_\beta)}-e^{2(u_\beta-u)}\right]\frac{d\delta}{du}\,du,$$

d'où résulte que $\frac{d\lambda}{du}$ est nécessairement très-petit en même temps que $\frac{d\delta}{du}$. La petitesse de $\frac{d\delta}{du}$ signifiant simplement que les changements de l'angle d'incidence sont beaucoup plus rapides que ceux de la différence de phase, on doit la regarder comme une conséquence naturelle de la faible épaisseur de la couche dans laquelle se passent les phénomènes qu'on considère. En substituant la valeur de $f(u)$ déterminée dans cette hypothèse, M. Lorenz obtient pour expression définitive de la vibration réfléchie

$$-\mathrm{A}\,\frac{e^{u_\alpha-u_\beta}-e^{u_\beta-u_\alpha}}{e^{u_\alpha-u_\beta}+e^{u_\beta-u_\alpha}}$$

$$\times\left[\cos kt+\sin kt\int_{u_\alpha}^{u_\beta}\frac{e^{2(u-u_\beta)}-e^{2(u_\beta-u)}}{e^{2(u_\alpha-u_\beta)}-e^{2(u_\beta-u_\alpha)}}\frac{d\delta}{du}\,du\right],$$

et si l'on met successivement dans cette expression les deux valeurs de u définies plus haut, on obtient, pour la lumière polarisée dans le plan d'incidence

$$-\mathrm{A}\,\frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sin(\alpha+\beta)}\left(\cos kt+\sin kt\,\mathrm{tang}\,\Delta\right),$$

pour la lumière polarisée dans le plan perpendiculaire

$$\mathrm{A}\,\frac{\mathrm{tang}(\alpha-\beta)}{\mathrm{tang}(\alpha+\beta)}\left(\cos kt+\sin kt\,\mathrm{tang}\,\Delta'\right),$$

Δ et Δ' étant donnés par les équations

$$\tang \Delta = \frac{\sin\alpha \cos\alpha}{\sin^2\alpha - \sin^2\beta} \int_\alpha^\beta (\cos^2\beta \tang x - \sin^2\beta \cot x) \frac{d\delta}{dx}\, dx,$$

$$\tang \Delta' = \frac{\sin 2\alpha \sin 2\beta}{\sin^2 2\alpha - \sin^2 2\beta} \int_\alpha^\beta \left(\frac{\sin 2x}{\sin 2\beta} - \frac{\sin 2\beta}{\sin 2x}\right) \frac{d\delta}{dx}\, dx.$$

Il est évident, par ces formules, que tang Δ est toujours très-petit et que tang Δ' devient au contraire infini lorsqu'on a $\sin 2\alpha = \sin 2\beta$, c'est-à-dire sous l'angle de polarisation. On voit donc que la différence de phase des deux composantes du rayon réfléchi sera très-peu différente de Δ' et qu'en particulier elle sera d'un quart de circonférence sous une incidence très-peu différente de l'incidence de polarisation. Le résultat est d'accord avec les expériences de M. Jamin.

La valeur de Δ' pouvant être positive ou négative, on conçoit la possibilité des deux catégories de corps que M. Jamin a distingués sous le nom de corps à réflexion positive et corps à réflexion négative. Si l'incidence est plus grande que celle de la polarisation, les coefficients constants qui entrent dans l'expression des deux vibrations réfléchies ayant le même signe, il est facile de voir que $\Delta' - \Delta$ ou plus généralement $\Delta' - \Delta + 2m\pi$ représente le retard de la deuxième composante sur la première; si l'incidence est moindre que l'incidence de polarisation, ce retard est exprimé par $\Delta' - \Delta + (2m+1)\pi$, m désignant dans l'un et l'autre cas un nombre entier quelconque. D'ailleurs les corps à réflexion *positive* de M. Jamin sont ceux pour lesquels $\Delta' - \Delta$ et par suite Δ' sont *négatifs* pour une incidence plus grande que celle de la polarisation, et *vice versâ*.

On peut même donner l'explication d'un fait remarqué par M. Jamin et qui était resté jusqu'ici en dehors de toute théorie, savoir la relation à peu près constante qui paraît exister entre le sens négatif de la réflexion et la petitesse

de l'indice de réfraction. Soient en effet deux rayons réfléchis aux deux surfaces d'une couche infiniment mince d'épaisseur $d\rho$; il est facile de voir qu'en appelant x l'angle d'incidence sur cette couche, $2\,d\rho\cos x$ représente la différence de marche de ces deux rayons. D'autre part, en appelant l la longueur d'ondulation dans le milieu supérieur, $\frac{l\sin x}{\sin\alpha}$ sera la longueur d'ondulation dans la couche considérée et la différence de phase correspondante à la différence de marche $2\,d\rho\cos x$ aura pour expression

$$\frac{2\pi\sin\alpha}{l\sin x}\cdot 2\,d\rho\cos x.$$

Cette différence est d'ailleurs précisément ce qu'on a désigné dans les calculs qui précèdent par $\frac{d\delta}{dx}\,dx$, et par suite

$$\operatorname{tang}\Delta = \frac{\sin\alpha\cos\alpha}{\sin^2\alpha - \sin^2\beta}\int(\cos^2\beta\operatorname{tang}x - \sin^2\beta\cot x)\,\frac{4\pi\sin\alpha\cos x}{l\sin x}\,d\rho,$$

$$\operatorname{tang}\Delta' = \frac{\sin 2\alpha\sin 2\beta}{\sin^2 2\alpha - \sin^2 2\beta}\int\left(\frac{\sin 2x}{\sin 2\beta} - \frac{\sin 2\beta}{\sin 2x}\right)\frac{4\pi\sin\alpha\cos x}{l\sin x}\,d\rho,$$

x étant considéré comme une fonction de ρ et les intégrations étant étendues de la première à la seconde limite de la couche à constitution variable. Soit une nouvelle variable ν égale à l'indice de réfraction, on aura

$$\nu = \frac{\sin^2\alpha}{\sin^2 x},$$

$$\operatorname{tang}\Delta = \frac{4\pi\cos\alpha}{l(\sin^2\alpha - \sin^2\beta)}\int(\sin^2\alpha - \nu\sin^2\beta)\,d\rho,$$

$$\operatorname{tang}\Delta' = \frac{4\pi\sin 2\alpha\sin 2\beta}{l(\sin^2 2\alpha - \sin^2 2\beta}\int\left[\frac{(\nu - \sin^2\alpha)\sin\alpha}{\nu\sin\beta\cos\beta} - \frac{\nu - \sin\beta\cos\beta}{\sin\alpha}\right]d\rho,$$

et en intégrant par parties

$$\tang \Delta = \frac{4\pi \cos\alpha}{l(\nu_1 - 1)} \int_1^{\nu_1} \rho \, d\nu,$$

$$\tang \Delta' = \frac{4\pi\nu_1^2}{l(\nu_1 \cos^2\alpha - \cos^2\beta)} \int_1^{\nu_1} \rho \left(\frac{\cos^2\beta}{\nu_1^2} - \frac{\sin^2\beta}{\nu^2}\right) d\nu,$$

ν_1 désignant le carré de l'indice du second milieu par rapport au premier, c'est-à-dire $\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\beta}$, et 1 étant évidemment la valeur de $\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2 x}$ à la première limite de l'intégration.

Si l'on donne à β la valeur qui convient à l'incidence de la polarisation, on aura $\frac{\cos^2\beta}{\sin^2\beta} = \nu_1$, et l'intégrale qui entre dans l'expression de tang Δ' se réduira à

$$\frac{1}{\nu_1(1+\nu_1)} \int_1^{\nu_1} \rho \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu^2}\right) d\nu,$$

et on conçoit qu'il existe une valeur V_1 de ν_1 pour laquelle elle deviendra nulle. Si l'on admet que pour tous les corps la relation entre ρ et ν soit à peu près la même, on établira facilement que l'intégrale est positive si ν_1 est plus grand que V_1, négative si ν_1 est plus petit que V_1. Tenant compte du signe du facteur $\frac{\nu_1^2}{\nu_1^2 \cos^2\alpha - \cos^2\beta}$, on voit que Δ' est en général négatif lorsque l'incidence est plus grande que celle de la polarisation pour les corps dont l'indice de réfraction dépasse une limite déterminée. Ces corps sont donc les corps à réflexion positive. Les corps moins réfringents seront en général à réflexion négative. Enfin on conçoit l'existence des substances *neutres* dans lesquelles l'intégrale précédente se réduit à zéro.

Les intensités des rayons réfléchis dans les deux cas prin-

cipaux sont :

$$A^2 \frac{\tang^2(\alpha - \beta)}{\tang^2(\alpha + \beta)} (1 + \tang^2 \Delta')$$

et

$$A^2 \frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)} (1 + \tang^2 \Delta).$$

Leur rapport est

$$h^2 = \frac{\cos^2(\alpha + \beta)}{\cos^2(\alpha - \beta)} \cdot \frac{\cos^2 \Delta}{\cos^2 \Delta'},$$

conformément à la formule de M. Cauchy et aux expériences de M. Jamin.

Les valeurs de h^2, de l'angle de polarisation et de l'indice ayant été déterminées directement par M. Jamin, on peut s'en servir pour calculer Δ et par suite l'intégrale $\int_1^{\nu_1} \rho\, d\nu$. Si on admet qu'en appelant ρ_1 l'épaisseur de la couche à constitution variable on ait

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \frac{\nu - 1}{\nu_1 - 1},$$

on aura une détermination approchée de la valeur de ρ_1, qui devra être très-petite, si les raisonnements précédents sont admissibles. M. Lorenz a ainsi trouvé pour les corps étudiés par M. Jamin des nombres compris entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{100}$ de millimètre.

RECHERCHES SUR L'OXYGÈNE A L'ÉTAT NAISSANT (OXYGÈNE ODORANT, OZONE);

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

Premier Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 23 avril 1855 (1).

Parmi les divers états chimiques que la matière peut prendre, il en est un vraiment remarquable, à cause de la généralité de son application et de la grande affinité qu'il développe dans les corps qui sont soumis à son influence : c'est l'état naissant des corps.

On sait que si, d'après les préceptes de M. Thenard, on verse peu à peu du bioxyde de baryum hydraté dans de l'acide hydrochlorique étendu d'eau et maintenu à une basse température, la dissolution complète du suroxyde terreux a lieu sans dégagement d'oxygène : il se produit du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée. C'est ce qu'exprime l'équivalence suivante :

$$BaO^2 + HCl + Aq = BaCl + Aq + HO^2,$$

Aq représente l'eau qui joue le rôle de dissolvant et dont la présence est indispensable.

La difficulté que les chimistes éprouvent à combiner directement avec l'eau l'oxygène préparé par les procédés ordinaires, leur a fait supposer que, dans ces conditions,

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 947. Les faits decrits dans cette publication, ainsi que la méthode à l'aide de laquelle on les a observés, se trouvent relatés avec détails dans le Mémoire manuscrit qui a été déposé en 1855 dans les archives de l'Institut.

l'oxygène se trouvait dans un état moléculaire différent de celui sous lequel on l'étudiait ordinairement, et c'est cette plus grande aptitude à la combinaison qu'ils ont désignée sous le terme d'oxygène *à l'état naissant*.

La production de l'eau oxygénée n'est pas d'ailleurs le seul cas dont on puisse inférer l'existence d'une modification de l'oxygène. Un grand nombre de phénomènes analogues conduisent aussi à cette hypothèse : telles sont la préparation de l'acide iodique par le procédé de M. Liebig, la transformation des acides arsénieux, sulfureux, en acides arsénique, sulfurique, etc., opérée par le chlore en présence de l'eau, ainsi que le représentent les équivalences qui suivent :

$$5Cl + 5HO + I = 5HCl + \underbrace{IO^5}_{\text{Acide iodique.}},$$

$$2Cl + 2HO + AsO^3 = 2HCl + \underbrace{AsO^5}_{\text{Acide arsénique.}},$$

$$Cl + HO + SO^2 = HCl + \underbrace{SO^3}_{\text{Acide sulfurique.}}.$$

D'après ces exemples, on pouvait donc être porté à croire qu'il existait pour ainsi dire deux oxygènes, l'un doué d'une grande activité chimique, l'oxygène théorique des chimistes modernes, et l'autre impuissant à produire les mêmes réactions, le gaz découvert par Priestley en 1774, l'*air déphlogistiqué* des anciens chimistes, aujourd'hui l'oxygène ordinaire.

Comme d'autres corps présentent également des modifications analogues, l'étude d'une pareille question acquerrait pour cette raison un certain intérêt par le caractère de

généralité qui pouvait en être la conséquence Aussi avons-nous pensé que l'Académie accueillerait favorablement un travail qui avait été entrepris sur ce sujet dans le laboratoire de M. Boussingault, au Conservatoire impérial des Arts et Métiers.

§ I.

En considérant le cas le plus remarquable où l'oxygène prend l'état naissant, celui qui est offert par la préparation de l'eau oxygénée, nous avons bientôt été conduit à supposer que si, par un dédoublement heureux des 2 atomes d'oxygène qui sont unis au baryum pour former le bioxyde, on parvenait à mettre en liberté l'atome mobile, en dehors du contact de toute substance oxydable, cette molécule, en se dégageant, se révélerait par ses propriétés éminemment oxydantes.

Il survient toutefois, comme on le verra plus loin, des complications qui troublent la netteté des résultats tels que la théorie les avait conçus. Le gaz naissant, abondant au commencement de l'opération, diminue peu à peu sans cause apparente et sans qu'on observe de ralentissement dans le dégagement de l'oxygène ordinaire qui lui succède. De sorte qu'en réalité la fraction même de la molécule active que l'on obtient se trouve disséminée dans une grande masse de gaz inactif (*voir* les détails de la préparation, p. 136).

§ II. — Propriétés de l'oxygène naissant.

Ainsi obtenu, l'oxygène est un gaz incolore, possédant une forte odeur analogue à celle des vapeurs blanches que le phosphore humide émet au contact de l'air; il doit être respiré avec prudence, car, introduit en trop

grande quantité dans l'économie, il donne lieu à des nausées qui peuvent être suivies de vomissements : aussi son odeur, qui d'abord n'a rien de repoussant, devient-elle insupportable quand on l'a sentie un grand nombre de fois; sa saveur rappelle celle du homard. La chaleur le détruit avec facilité; il suffit en effet de le soumettre, dans des ampoules fermées, à l'action d'un bain-marie chauffé à 80° pour que son odeur et ses propriétés chimiques soient anéanties. A l'état sec il paraît, en général, sans action sur les corps anhydres; mais en présence de l'humidité, ses affinités chimiques se manifestent avec intensité.

Action des métaux. — Il est absorbé à froid par le mercure, le zinc et le fer qu'il transforme en oxydes. Il agit de même sur l'argent, qui est inaltérable dans l'oxygène ordinaire. Ainsi une lame d'argent préalablement décapée par l'acide azotique, puis parfaitement lavée, qu'on plonge dans un flacon de gaz odorant humide, se recouvre bientôt d'une rouille noire régénérant par la calcination de l'argent métallique.

La limaille d'argent bien décapée ou l'argent pulvérulent qui provient de la réduction de l'oxyde argentique par l'hydrogène se comportent de la même manière.

Action des bases. — Il suroxyde le protoxyde de plomb et le transforme en minium; les dissolutions concentrées de potasse, de soude, de baryte, etc., le détruisent facilement, surtout par l'agitation. Cependant quand on fait passer seulement le gaz à travers les dissolutions de ces alcalis, les propriétés actives de l'oxygène naissant ne sont point entièrement détruites, et elles le sont d'autant moins que le gaz les traverse avec plus de rapidité.' La baryte et le bioxyde de baryum anhydres ainsi que la mousse de platine desséchée lui font perdre également ses propriétés caractéristiques.

L'ammoniaque en agissant sur l'oxygène naissant éprouve

elle-même une modification profonde; ses éléments sont véritablement brûlés et le résultat de cette combustion est un composé nitreux, comme le démontre l'expérience suivante.

Dans un grand flacon rempli d'oxygène odorant, ou simplement dans une éprouvette contenant le même gaz, il suffit de verser quelques gouttes d'une dissolution d'ammoniaque pour qu'à l'instant de nombreuses vapeurs blanches d'azotate et d'azotite d'ammoniaque remplissent les vases. Ces vapeurs ne peuvent être attribuées à la présence accidentelle d'un acide qui accompagnerait l'oxygène naissant, puisqu'elles se produisent encore lorsque le gaz a été préalablement lavé par une faible dissolution de potasse, et qu'elles cessent au contraire d'avoir lieu, si à cette dissolution alcaline on substitue quelques fragments humides d'iodure de potassium, doués, comme on le verra plus loin, de la faculté d'absorber le gaz actif; elles sont le résultat de l'union d'un composé nitreux avec l'ammoniaque en excès, parce que, dissoutes en assez grande quantité dans l'acide sulfurique pur, elles donnent naissance à une coloration violette avec la dissolution sulfurique de sulfate ferreux, et qu'en présence du cuivre elles dégagent des vapeurs rutilantes, etc., ce que ne font ni l'ammoniaque, ni l'acide sulfurique employés dans l'expérience. Enfin, comme on peut faire naître les mêmes phénomènes avec du gaz pur en opérant soit à l'abri de l'air avec une éprouvette plongée dans de l'eau bouillie recouverte d'une couche d'huile, soit par tout autre moyen, on est en droit de conclure que le composé nitreux engendré dans ces expériences est dû à l'oxydation qu'éprouve l'azote de l'alcali volatil. D'ailleurs, un contrôle facile peut dissiper les moindres doutes, si l'on se rappelle que l'oxygène naissant ne manifeste énergiquement son activité chimique qu'en présence de l'eau. Qu'on mette en contact du gaz odorant très-sec,

de l'ammoniaque également bien desséchée, aucune réaction apparente n'aura lieu; mais si l'on fait arriver une goutte d'eau au sein du mélange, aussitôt le nitrate et le nitrite d'ammoniaque apparaîtront sous forme d'épaisses vapeurs. Certes, rien n'est plus singulier que de voir ainsi l'eau déterminer par sa seule présence la combustion rapide de l'alcali volatil (explication de la nitrification naturelle de l'ammoniaque atmosphérique et des fumiers).

L'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable (le phosphure gazeux $Ph H^3$ de M. P. Thenard) qu'on sait être inaltérable par l'oxygène ordinaire à la température de 15 à 25°, est au contraire immédiatement décomposé par l'oxygène naissant, avec émission de lumière, visible dans l'obscurité, et production de vapeurs blanches très-acides. (Explication de l'apparition subite des feux follets dans l'air.)

Action des acides. — L'oxygène odorant fait passer les acides inférieurs à un degré supérieur d'oxydation, et il paraît former de l'eau avec l'hydrogène des hydracides en se combinant avec le radical ou en le mettant en liberté, selon les circonstances. Ainsi les acides arsénieux et sulfureux en dissolution dans l'eau se transforment, en l'absorbant, en acides arsénique et sulfurique. Ce dernier acide, ainsi que l'acide phosphorique anhydre, lui enlève aussi lentement ses propriétés. Enfin, quand on fait arriver un courant d'oxygène naissant dans une dissolution d'acide chlorhydrique contenant quelques lames d'or pur, l'oxygène perd son odeur et la liqueur prend une coloration jaune qui lui est communiquée par le métal qu'elle dissout. Le gaz actif est donc un véritable chlorurant.

Action des sels. — Sous l'influence de l'oxygène odorant certains sulfures se transforment en sulfates, l'hyposulfite de soude s'oxyde instantanément et devient précipitable tout de suite par le chlorure de baryum, propriété que ne lui

communique pas dans les mêmes conditions l'oxygène ordinaire; le sulfate et le chlorure de manganèse brunissent, et l'iodure de potassium en dissolution se convertit d'abord en potasse qui rend la liqueur alcaline, et en iode libre qui la colore en jaune ou en rouge foncé.

Action des matières organiques. — Les teintures de tournesol, de cochenille, de bois de campêche, de sulfate d'indigo, sont détruites par l'oxygène naissant, comme l'indique assez la subite décoloration qu'éprouve au sein de ce fluide un papier humecté de la dissolution aqueuse de l'une de ces matières colorantes. L'oxygène actif est donc, comme le chlore, un décolorant par excellence. Il aura même sur ce dernier, quand on l'appliquera dans l'industrie du blanchiment, l'extrême avantage de ne point donner lieu à un produit acide, capable de réagir ensuite sur la matière textile même, comme le fait trop souvent l'acide hydrochlorique engendré par le chlore.

L'alcool étendu d'eau, dans lequel on fait arriver un courant d'oxygène odorant, acquiert promptement tout à la fois un arome particulier (celui de l'aldéhyde), indice certain d'une modification, et la faculté de rougir le tournesol, ce qui rend probable sa transformation en acide acétique : propriétés qu'il ne possédait pas avant le contact du gaz.

Le gaz naissant corrode avec énergie le caoutchouc, comme MM. Fremy et Ed. Becquerel l'ont indiqué les premiers pour l'ozone.

Action des corps neutres. — L'eau dissout en petite proportion l'oxygène naissant et elle en acquiert la saveur.

Les corps poreux l'absorbent et le détruisent rapidement. Ainsi la flanelle, la charpie, le coton cardé, les copeaux de bois blanc, la peau de chat, le charbon de bois, les rognures de cuir, la sciure de bois, la mousse, le terreau, possèdent cette propriété au plus haut point. Le plus souvent, ils en conservent assez longtemps l'odeur modifiée.

De l'ensemble des faits qui viennent d'être relatés, il résulte donc que les propriétés qui caractérisent l'oxygène naissant ne permettent pas de le confondre avec l'oxygène ordinaire, quoique au fond ce soit toujours le même corps, le résultat de leur combinaison étant constamment un phénomène d'oxydation. Cette différence sera sans doute mieux appréciée à l'aide du tableau suivant, qui résume les propriétés que possède l'oxygène sous ses deux états.

Propriétés de l'oxygène ordinaire à l'état libre et à la température de + 15°.	*Propriétés de l'oxygène odorant à l'état libre et à la température de + 15°.*
Gaz incolore, inodore, insipide.	Gaz incolore, très-odorant, ayant une saveur de homard.
Sans action sur le tournesol bleu.	Décolore le tournesol bleu.
N'agit pas sur le caoutchouc.	Corrode le caoutchouc.
N'oxyde pas l'argent.	Oxyde l'argent.
Ne décompose pas l'iodure de potassium.	Agit rapidement sur l'iodure de potassium et met l'iode en liberté.
Sans action sur l'ammoniaque.	Brûle spontanément l'ammoniaque et la transforme en nitrate.
Sans action sur le gaz hydrogène phosphoré.	Brûle instantanément l'hydrogène phosphoré avec émission de lumière.
Ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique.	Décompose l'acide chlorhydrique et met le chlore en liberté.
Est un oxydant faible.	Est un agent puissant d'oxydation et un chlorurant énergique.
Très-stable à toutes les températures.	Est détruit vers + 80°.

§ III. — Préparation de l'oxygène naissant.

Le succès de cette opération dépendant presque toujours de l'absence de certaines impuretés qui sont assez souvent contenues dans l'acide sulfurique et le bioxyde de baryum, nous commencerons par indiquer la manière de se procurer ces deux agents sous un état convenable de pureté.

Préparation de l'acide sulfurique hydraté. — La qualité essentielle que cet acide doit posséder, c'est d'être à l'état monohydraté et privé de composés chlorés ou nitreux quelconques. L'acide sulfurique du commerce étant trop hydraté et sujet à renfermer ces sortes d'impuretés, il suffira, après l'avoir distillé avec du sulfate d'ammoniaque, de le faire bouillir dans une capsule de porcelaine ou mieux de platine jusqu'à l'apparition d'intenses vapeurs blanches, et de le laisser refroidir sous une cloche à l'abri de l'humidité de l'air.

Il est d'autant plus indispensable d'obtenir un acide monohydraté, que l'acide sulfurique qui contient trop d'eau attaque difficilement le bioxyde de baryum et sans produire d'oxygène odorant.

Préparation du bioxyde de baryum. — La pureté de ce corps dépend surtout de celle de la baryte avec laquelle on le fait, et la pureté de cette dernière est subordonnée à la nature du nitrate de baryte d'où on la retire. De sorte qu'en réalité la préparation du bioxyde de baryum comprend trois opérations distinctes :

1° La préparation ou la purification du nitrate de baryte ;

2° La préparation de la baryte ;

3° L'oxydation de la baryte.

On parvient à abréger beaucoup la purification du nitrate de baryte du commerce en le faisant bouillir simplement avec la petite quantité d'eau qu'il est nécessaire d'ajouter

pour qu'il ne s'en trouve qu'une couche de 4 à 5 centimètres au-dessus de la masse saline. Après une demi-heure d'ébullition, le sel ayant été sans cesse agité, on décante le liquide qui contient les chlorures, et le nitrate non dissous est suffisamment purifié. Si cependant il précipitait encore la dissolution d'argent, il faudrait le soumettre une deuxième fois à un traitement semblable.

On prépare la baryte en calcinant ce nitrate d'abord au rouge sombre dans une cornue de porcelaine ou bien dans un creuset de terre rempli seulement aux trois quarts. Quand au bout d'une à deux heures d'une calcination soutenue, mais surveillée avec soin, pour éviter le débordement du nitrate en fusion, la solidification de la baryte est accomplie, on doit porter, par un dernier coup de feu, la température de la cornue ou du creuset au rouge blanc, car c'est de cette importante précaution que dépend la qualité de la baryte. Une bonne baryte se reconnaît à la grande production de chaleur accompagnée de bruit qu'elle développe au contact de l'eau, et aussi à l'absence, dans ses pores, de toute lamelle cristalline.

Quoique le nitrate de baryte renferme un peu plus que la moitié de son poids (58 pour 100) de protoxyde de baryum, dans la pratique, on ne retire guère en baryte utilisable qu'environ les $\frac{2}{5}$ du poids du nitrate employé.

L'oxydation de la baryte se fait au rouge sombre dans un tube de porcelaine, soit à l'aide de l'oxygène préparé par les procédés ordinaires, comme l'a indiqué le premier M. Thenard (1), soit au contraire en prenant, comme source de cet oxygène, l'air atmosphérique même, ainsi que le recommande M. Boussingault (2).

(1) Thenard, *Traité de Chimie*, t. II, 4e édit., 1824.

(2) Boussingault, *Recherches sur les moyens d'extraire pour les besoins des arts le gaz oxygène contenu dans l'air atmosphérique*, 1852. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV.)



Quelle que soit la méthode qu'on adopte, on devra toujours, avant de commencer l'oxydation, faire subir encore à la baryte placée dans le tube une assez forte calcination préalable, aidée d'un courant d'air destiné à renouveler l'atmosphère intérieure du tube de porcelaine. Cette température et cette ventilation doivent être maintenus jusqu'à ce qu'un papier de tournesol bleu humecté d'eau ne rougisse plus dans le gaz qui a traversé la colonne de baryte, car si complète qu'ait été la décomposition du nitrate dans le creuset de terre, la baryte qui en résulte abandonne presque toujours des vapeurs nitreuses dans cette nouvelle calcination.

Il arrive même parfois que la baryte subit une nouvelle fusion ou un simple ramollissement. C'est surtout le cas, lorsque le dernier coup de feu donné au creuset n'a pas été assez intense ou suffisamment prolongé.

La calcination au rouge blanc une fois terminée, on laisse tomber le feu en fermant toutes les issues du fourneau jusqu'à ce que le tube de porcelaine soit descendu au rouge sombre faible, température à laquelle on le maintient pendant tout le temps de l'oxydation.

M. Boussingault ayant reconnu que la baryte qui montrait le plus d'aptitude à l'oxydation était précisément celle dont la surface avait subi une très-légère hydratation, il est toujours nécessaire, pour remplir ces conditions, de commencer par faire passer à travers la baryte que la calcination au rouge blanc aurait pu déshydrater, 1 ou 2 litres d'oxygène ou d'air humide et privé d'acide carbonique. Ensuite, on continue l'oxydation en desséchant le gaz avec de l'acide sulfurique concentré ou avec de la chaux vive.

On considère la baryte comme oxydée quand on a fait passer dessus environ le double de l'oxygène qu'elle peut prendre en se transformant en bioxyde de baryum. 1 kilogramme de baryte absorbe 75 litres d'oxygène pur, quantité

qui est contenue dans 375 litres d'air. Au Conservatoire impérial des Arts et Métiers, on prépare à la fois plusieurs kilogrammes de bioxyde de baryum, exclusivement par la méthode de M. Boussingault, la production d'une grande quantité d'oxygène par les procédés ordinaires étant une opération pénible et par trop coûteuse.

Le bioxyde de baryum ainsi obtenu doit être poreux, mais dur et difficile à couper. Il est vert clair quand la baryte est faite dans un creuset de terre (1), blanc légèrement verdâtre si le creuset est de porcelaine, et blanc un peu rosé si la décomposition du nitrate a lieu dans un vase en platine. Projeté dans l'acide sulfurique concentré de manière à en être entièrement recouvert, il ne doit pas donner lieu, au moment du contact, à des vapeurs blanches très-odorantes. Sur ce bioxyde la réaction de l'acide est à peu près nulle à la température ordinaire, mais elle se développe rapidement entre 30 et 50° en produisant un dégagement d'oxygène naissant. L'eau froide agit peu sur lui, elle le délite sans l'échauffer sensiblement.

Mais si, au lieu de se conformer strictement aux prescriptions qui viennent d'être signalées pour l'oxydation de la baryte, on a omis de dessécher l'oxygène ou l'air, les propriétés du bioxyde de baryum que l'on obtient dans ce cas diffèrent un peu de celles que nous venons d'indiquer. Ce bioxyde est, en effet, d'un vert plus blanc, sa surface est légèrement farineuse, par contre il est plus friable. Mais sa propriété caractéristique et la plus importante, c'est de réagir fortement sur l'acide sulfurique monohydraté et d'émettre instantément d'intenses vapeurs blanches très-odorantes. Autant l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde qui est préparé avec de l'oxygène sec est facile à modérer,

(1) J'ai observé que le bioxyde de baryum vert devient gris lorsqu'on le chauffe à 200° et qu'il reprend par le refroidissement sa couleur verte sans que son poids varie.

autant, au contraire, le bioxyde dont la surface est légèrement hydratée donne lieu à une réaction tumultueuse accompagnée d'une grande chaleur. Aussi, par suite de ces différences d'intensité dans la réaction, la forme des appareils et le mode opératoire varient-ils avec l'état même du bioxyde que l'on emploie.

Il est d'ailleurs possible de ramener à volonté le bioxyde de baryum à l'un ou à l'autre de ces états. On le déshydrate en le chauffant dans un courant d'air sec, et on l'hydrate en l'exposant quelques heures à l'air humide d'une cloche qui repose sur l'eau. Deux centièmes d'eau pris ainsi à l'état de vapeur suffisent pour communiquer au bioxyde la faculté d'être immédiatement attaqué par l'acide sulfurique. Une immersion directe dans ce liquide ne produirait pas le même résultat.

Premier procédé. *Bioxyde difficilement attaquable par l'acide.* — Quels que soient la forme et l'état sous lesquels on emploie le bioxyde de baryum, il est une condition indispensable à remplir pour le succès de la préparation de l'oxygène naissant : c'est d'éviter une trop grande élévation de température au moment du contact du bioxyde avec l'acide sulfurique. Aussi ne doit-on jamais oublier de projeter dans l'acide même le bioxyde de baryum concassé en fragments de la grosseur d'un poids de 10 grammes en laiton, parce qu'alors la température qui résulte de la réaction se trouve disséminée dans la masse du liquide. C'est même pour cette raison aussi qu'on doit prendre une proportion d'acide sulfurique huit fois plus considérable que celle du bioxyde employé, alors que théoriquement ce poids d'acide ne devrait s'élever qu'à environ la moitié de celui du bioxyde.

L'appareil dont on se sert dans le premier procédé, consiste en une petite fiole de 40 centimètres environ de capacité, à laquelle est adapté un tube abducteur se rendant sous l'eau. L'acide sulfurique étant *versé d'a-*

bord, il suffit d'y projeter le bioxyde concassé et de fermer rapidement la fiole. La réaction doit être lente si le suroxyde terreux n'a pas été préalablement hydraté, aussi a-t-elle besoin au commencement d'être accélérée par quelques charbons; il faut cependant chauffer avec circonspection et diminuer le feu aussitôt que le gaz se dégage d'une manière continue. Quand l'énergie de la réaction est trop grande, on la ralentit en plongeant avec précaution l'appareil dans un bain d'eau froide. Il n'y a aucune crainte à avoir tant que l'acide ne menace pas de déborber et que la chaleur développée ne dépasse pas 60 à 80 degrés, ainsi qu'une main exercée peut le reconnaître au toucher. Pour la dimension de cet appareil, on opère à la fois sur 6 grammes de bioxyde et environ 50 grammes ou 27 centimètres cubes d'acide sulfurique monohydraté. L'expérience a montré que la préparation devait être considérée comme finie lorsqu'on avait recueilli les premiers 200 centimètres cubes de gaz. Et en effet, passé ce volume, et par une anomalie très-singulière, l'oxygène qui se dégage est entièrement dépourvu des propriétés remarquables qui caractérisent l'oxygène naissant recueilli dans les premiers moments de la réaction.

Ainsi, en réalité 6 grammes de bioxyde de baryum et 50 grammes d'acide sulfurique concentré ne donnent guère que 200 centimètres d'un gaz sur lequel on constate toutes les propriétés qui ont été énumérées précédemment. Pour obtenir un plus grand volume de ce gaz, il devient nécessaire d'employer une plus forte quantité d'acide et de bioxyde, mais là encore l'expérience a montré que lorsqu'on voulait recueillir, par exemple, 400 centimètres cubes de gaz odorant, il fallait bien à la vérité traiter 12 grammes de bioxyde par environ 100 grammes d'acide, mais qu'il n'était pas indifférent de faire réagir ces agents l'un sur l'autre en une seule fois ou en deux fois. Dans le premier cas, c'est-à-dire en opérant tout de suite le contact des 12 grammes

de bioxyde et des 100 grammes d'acide sulfurique dans une fiole d'environ 75 centimètres cubes de capacité, on obtient à peu près 210 centimètres cubes de gaz odorant. Dans le second cas, au contraire, où l'opération s'exécute dans une fiole d'environ 40 centimètres cubes de capacité d'abord sur 6 grammes de bioxyde et 50 grammes d'acide, puis ensuite dans une nouvelle fiole sur 6 autres grammes de bioxyde et 50 autres grammes d'acide, on recueille deux fois 200 centimètres cubes, quantité à peu près double de celle employée dans le premier cas.

Cet avantage d'opérer par fractions de 6 grammes d'oxyde et de 50 grammes d'acide ressort surtout encore quand on a à produire un assez grand volume d'oxygène actif.

Ainsi avec 48 grammes de bioxyde de baryum, il est difficile de dégager plus de 400 centimètres cubes de gaz odorant en une seule opération, alors qu'en opérant 8 fois par fractions de 6 grammes on met en liberté 8 fois 200 centimètres cubes du même principe, c'est-à-dire 1^{lit},600 (1). Pour ces préparations, il y a toujours une économie de temps à avoir plusieurs fioles de rechange pouvant recevoir le même bouchon. On nettoie l'une pendant que l'autre fonctionne.

L'oxygène naissant, quoique un peu soluble dans l'eau, se recueille sur ce liquide avec autant de facilité que l'oxygène ordinaire, l'azote, l'hydrogène, etc.

Quoiqu'on puisse le conserver pendant plusieurs jours, il vaut cependant mieux le préparer au moment de s'en servir, attendu que l'eau et la plus petite impureté l'altèrent rapidement. Il n'est même pas rare qu'il se détruise du jour au lendemain. Cela arrive surtout quand sa préparation a été mal conduite ou qu'elle a été faite avec des matériaux impurs.

---

(1) On verra plus loin (p. 148) que le gaz odorant ainsi obtenu n'est en réalité qu'un mélange d'oxygène ordinaire inerte et d'oxygène actif, et que dans un litre d'un pareil mélange il n'y a guère que 7 à 11 milligrammes d'oxygène naissant réel.

Quand, au lieu d'opérer la combinaison de certains corps avec l'oxygène naissant confiné dans un flacon, on désire disposer d'un courant de gaz d'une nature homogène, on recueille l'oxygène naissant dans un gazomètre. Comme l'emploi du caoutchouc ne saurait être pratiqué dans les appareils où l'on se sert d'oxygène naissant, on est obligé d'avoir recours à un autre genre de jointures. D'ordinaire, on fait usage d'un tube de verre d'un fort diamètre et dont les extrémités, munies d'un bouchon de liége, donnent passage aux deux tubes que l'on veut réunir.

Quand on veut avoir de l'oxygène naissant privé d'air et d'acide carbonique, on adapte au bouchon de la fiole un tube qui communique à une source quelconque d'oxygène qui sert, avant la réaction, à balayer l'atmosphère des appareils. On absorbe ensuite l'acide carbonique à l'aide d'un petit flacon laveur à lessive de potasse et non avec de la ponce alcaline.

Deuxième procédé. — *Bioxyde de baryum légèrement hydraté à sa surface.* — On sait déjà qu'on hydrate facilement le bioxyde de baryum en l'exposant plusieurs heures à l'action de l'air humide d'une cloche qui repose sur l'eau, et que le caractère de cet hydrate, fort incomplétement constitué, est de dégager instantanément de l'oxygène naissant au contact de l'acide sulfurique. Il y a cependant une limite dans l'effet de l'hydratation, car l'hydrate de bioxyde entièrement formé ne donne que de l'oxygène ordinaire par l'acide sulfurique.

Cette influence d'une légère hydratation sur la production rapide de l'oxygène naissant s'explique facilement par l'avidité même que l'acide sulfurique manifeste pour l'eau et par l'élévation de température qui s'opère au contact de ces deux corps et qui ne peut être que favorable, quand elle n'est pas trop forte, à l'émission de l'oxygène naissant. A ce point de vue l'hydratation superficielle du bioxyde de baryum n'est pas autre chose qu'un artifice pour déve-

lopper de la chaleur d'une manière commode et opportune.

L'appareil qu'on emploie dans ce cas consiste simplement en un petit flacon tubulé dont l'un des goulots porte un tube à dégagement qui conduit le gaz sous l'eau. L'acide sulfurique étant versé d'abord, il suffit d'y projeter, par la tubulure qu'on referme aussitôt, le bioxyde légèrement hydraté concassé aussi en petits fragments pour recueillir immédiatement de l'oxygène naissant accompagné d'intenses vapeurs blanches d'acide sulfurique (1). Comme le mélange de suroxyde et d'acide s'échauffe avec rapidité, il est indispensable que le flacon soit constamment entouré d'eau froide même avant de commencer la préparation. Lorsque le dégagement de l'oxygène se ralentit, on ajoute dans l'acide sulfurique une nouvelle quantité de bioxyde, et aussitôt la réaction reprend son caractère d'impétuosité. On continue ainsi, par additions successives de suroxyde terreux, jusqu'à ce que l'on ait obtenu la quantité de gaz désirée.

Pour 1 partie de bioxyde de baryum il faut employer, comme dans le premier procédé, 8 parties d'acide sulfurique monohydraté. La capacité du flacon tubulé varie avec le volume de cet acide; en général elle doit être supérieure à ce volume d'environ 50 centimètres cubes.

Au lieu de flacon, je fais usage aussi quelquefois d'un ballon tubulé, à cause de la grande section du col qui facilite beaucoup la projection du bioxyde.

L'avantage que ce procédé présente sur l'autre, c'est la rapidité avec laquelle il produit de l'oxygène naissant. En moins de dix minutes il peut fournir 1 litre de gaz fortement odorant et doué d'une grande puissance d'oxydation. A la vérité, il a aussi ses inconvénients : la purification du gaz est moins facile, et l'énergie avec laquelle s'opère la réaction de l'acide sur le bioxyde occasionne parfois la rupture

(1) Ces vapeurs ne précipitent pas, au moins facilement, l'eau de baryte.



du vase, surtout quand cette réaction n'est pas tempérée avec opportunité par un refroidissement ménagé de l'appareil.

Quel que soit le mode opératoire qu'on ait employé, le résultat final de la réaction est toujours le même, c'est-à-dire qu'il reste dans l'appareil, à titre de résidu, un mélange d'acide sulfurique, de fragments de bioxyde incomplétement attaqués et de sulfate de baryte dont une partie reste à l'état de dissolution dans l'acide en excès (1).

En suivant ces diverses prescriptions, la préparation de l'oxygène naissant est toujours une opération infaillible qu'on répète à volonté et sans insuccès. Mais ce deuxième procédé, pas plus que le premier, n'est à l'abri de la singulière anomalie que présente la réaction de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum. Il n'y a que les premières parties du gaz dégagé qui jouissent de cette activité chimique qu'on connaît maintenant.

Constater la limite de cette anomalie et en rechercher la cause était donc un complément nécessaire à la préparation comme à l'étude de l'oxygène naissant.

§ IV. — Rendement du bioxyde de baryum en oxygène odorant.

En faisant réagir dans une fiole de 50 centimètres cubes 6 grammes de bioxyde de baryum et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique, on obtient les résultats suivants en recueillant le gaz par fraction de 50 centimètres cubes :

Gaz de la première éprouvette de 50 centimètres cubes, très-odorant.

Gaz de la deuxième éprouvette de 50 centimètres cubes, très-odorant.

(1) L'acide retient également une certaine proportion d'eau oxygénée.

Gaz de la troisième éprouvette de 50 centimètres cubes, moins odorant.

Gaz de la quatrième éprouvette de 50 centimètres cubes, odeur encore moins prononcée et faible.

Gaz de la cinquième éprouvette de 50 centimètres cubes, inodore.

Gaz de la sixième éprouvette de 50 centimètres cubes, inodore.

L'expérience montre également que le volume du gaz odorant n'est nullement proportionnel au poids du bioxyde de baryum employé, ainsi que l'établissent les données suivantes :

BIOXYDE employé en une seule fois avec une quantité d'acide huit fois plus grande que le poids de l'oxyde.	GAZ ODORANT RECUEILLI.
6 grammes.	175 centimètres cubes.
12 »	180 »
24 »	200 »
48 »	250 »

Enfin en dosant d'après la méthode décrite dans le manuscrit (1) le poids de l'oxygène naissant obtenu avec des quantités de bioxyde très-différentes, on constate encore que la production du gaz actif n'est point proportionnelle au bioxyde employé, ainsi que l'établit le résumé ci-dessous des expériences.

(1) Cette méthode consiste à faire absorber l'oxygène odorant par un petit tube horizontal exactement pesé et dont une branche contient des fragments d'iodure de potassium humectés d'eau. L'autre branche, qui est la plus longue, est remplie de ponce sulfurique destinée à retenir l'humidité de l'iodure. L'augmentation de poids du tube correspond au poids même du gaz actif.

POIDS du bioxyde de baryum employé en une seule fois.		VOLUME du gaz odorant recueilli.	POIDS de l'oxygène naissant dosé.
Premier dosage...	6 gr.	150 cent. cubes.	mil 0,40
Deuxième dosage.	12	175 «	0,40
Troisième dosage,	24	200 »	0,48
Quatrième dosage.	48	300 »	0,59

Les divers dosages qui confirment cette anomalie sont réunis dans le tableau suivant :

Rendement du bioxyde de baryum en oxygène naissant.

BIOXYDE DE BARYUM employé.	VOLUME du gaz odorant recueilli. (Mélange d'oxygène ordinaire et d'oxygène actif.)	OXYGÈNE NAISSANT contenu dans ce volume de gaz odorant.	OXYGÈNE NAISSANT rapporté à 1000 cent. cubes de gaz odorant.	OBSERVATIONS.
73 gr.	Indeterminé.	milligr 3,00 *		
70	500 c. c.	0,67	milligr 1,34	
70	325	0,65	2,00	
70	400	0,91	2,28	
60	400	0,48	1,20	Bioxyde provenant de la même baryte.
60	400	0,43	1,08	
60	400	0,40	1,00	
60	390	0,32	0,82	
55	400	1,31	3,28	
50	450	0,53	1,18	
50	350	0,71	2,03	
48	300	0,59	1,97	
35	500	0,43	0,86	
25	400	0,77	1,93	
25	400	0,43	1,08	
25	100	0,45	4,50	
25	100	0,50	5,00	
24	200	0,48	2,40	Bioxyde provenant de la même baryte.
12	250	0,40	1,60	
6	50	0,36	7,20	Le gaz qui se dégageait de la fiole après la prise de 50 centimètres cubes, était encore très-odorant.
6	280	0,40	1,43	Bioxyde provenant de la même baryte.
6	280	0,43	1,54	
6	75	0,12	1,60	Bioxyde provenant de la même baryte.
6	75	0,13	1,73	
6	65	0,16	2,46	
6	30	0,34**	11,33	Le gaz qui se dégageait de la fiole après la prise des premiers 30 centimètres cubes, était encore très-odorant.

* Par exception, ce dosage n'a pas été fait dans les mêmes conditions que les autres. La réaction de l'acide sulfurique sur le bioxyde s'est opérée dans le vide, et pour absorber l'oxygène odorant on a employé de l'argent en poudre poreuse.

** Ce dosage, qui est bien plus récent que les autres, a été exécuté par la méthode alcalimétrique. Il montre tout l'avantage qu'on a à ne recueillir que les premiers 30 centimètres cubes de gaz odorant qui se dégagent pour obtenir un gaz riche en oxygène odorant.

Les observations qui sont relatées avec détails dans le manuscrit tendent en outre à établir que l'anomalie si remarquable qu'on constate toujours dans la production restreinte de l'oxygène odorant, semble être, en partie du moins, le résultat de l'hydratation que subit l'acide sulfurique ambiant ou emprisonné dans les pores de l'oxyde, au fur et à mesure qu'une certaine quantité d'acide réagit sur le bioxyde. Le fait est qu'on communique aussitôt à l'acide sulfurique la faculté de ne plus dégager de gaz odorant, quand on l'additionne environ du dixième de son poids d'eau.

§ V. — Expériences sur la nature du gaz odorant.

Il restait encore à déterminer quelle était la véritable nature du gaz odorant, car ses propriétés oxydantes n'impliquaient nullement sa nature élémentaire puisque certains composés oxygénés du chlore et de l'azote possèdent quelques propriétés analogues (1)..... Le gaz odorant pouvait d'ailleurs être aussi une sorte de vapeur d'eau oxygénée prenant naissance pendant la réaction de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum, et dans cette dernière supposition, comme la chaleur modifie aisément le principe actif en lui faisant perdre sa faculté oxydante, il devenait possible de reconnaître la présence de l'eau parmi les produits de cette altération.

Premier cas. *Destruction du principe actif par la chaleur.* — L'appareil qui a été employé dans cette circonstance se compose de deux parties : 1° d'un gazomètre

(1) Les expériences qui sont relatées dans le manuscrit démontrent en effet qu'aucun de ces composés ne se rencontre dans le gaz odorant obtenu avec du bioxyde de baryum et de l'acide sulfurique chimiquement purs. Dans l'une d'elles, par exemple, on a produit de l'oxygène naissant avec de l'acide très-pur et du bioxyde de baryum provenant de l'oxydation de l'hydrate de baryte extrait du sulfure de baryum, lequel sulfure avait été préparé en calcinant avec du charbon du sulfate barytique naturel ou artificiel.



auquel est adapté un système dessiccateur formé d'un petit flacon à moitié rempli d'acide sulfurique pur et concentré, et d'un tube vertical contenant de la ponce imbibée du même acide; 2° de deux tubes horizontaux à ponce sulfurique entre lesquels on place un autre tube en verre réfractaire d'un diamètre un peu plus étroit, et dont la partie comprise entre les deux étranglements est remplie de fragments de verre préalablement calcinés (1). Comme le caoutchouc ne peut pas être directement employé à cause de sa prompte altération par le principe oxydant, et que les bouchons apporteraient une humidité dangereuse pour la netteté des résultats, les extrémités de ces diverses pièces doivent être rodées à l'émeri de manière à entrer à frottement les unes dans les autres. Cependant il m'est arrivé souvent d'allier l'emploi des tubes en caoutchouc avec ce mode de fermeture, et d'obtenir ainsi une sécurité plus grande dans la jonction des pièces. Le gaz odorant étant une fois recueilli dans le gazomètre à l'aide des procédés mentionnés précédemment, on commence par déterminer sa richesse en principe actif en opérant sur une fraction de son volume, 500 à 1000 centimètres cubes par exemple. A cet effet, on ajuste au gazomètre un système de tubes semblable au précédent, sauf que le tube réfractaire est remplacé par un tube un peu plus gros et divisé par un étranglement en deux parties inégales, l'une contenant de l'iodure de potassium humide et l'autre de la ponce sulfurique.

Cette opération préliminaire une fois terminée, on procède à la destruction du principe odorant. C'est alors que le poids des tubes à ponce sulfurique étant exactement pris, on remplace le précédent appareil à dosage par le tube en verre réfractaire. On chauffe ce tube, soit à la lampe, soit

(1) Les tubes horizontaux ont $0^m,200$ de longueur sur $0^m,008$ de diamètre intérieur. Le tube en verre réfractaire a $0^m,300$ de longueur sur $0^m,006$ de diamètre intérieur.



au charbon, et c'est à ce moment qu'il est urgent de perdre lentement une centaine de centimètres cubes de gaz pour purger ce tube de toute humidité et de toute trace de matière organique accidentelle; ce n'est même qu'après ce balayage qu'on doit ajuster le second tube à ponce sulfurique. Le gazomètre étant muni d'une bande graduée, il est toujours facile de connaître le volume du gaz dégagé. Ces précautions prises, l'expérience suit son cours jusqu'à l'entier épuisement de l'oxygène. Le dégagement doit être lent et le tube réfractaire maintenu à une température voisine du rouge naissant. L'opération terminée, on laisse refroidir le tube, en même temps on fait entrer dans le gazomètre 300 centimètres cubes d'air qui servent ensuite à balayer l'intérieur des tubes. C'est alors qu'on procède à la pesée des témoins. Voici les résultats obtenus :

1° *Dosage du principe actif.*

	I.	II.	III.
Volume du gaz odorant employé (1)............	500cc	500cc	1000cc
Différence dans le poids du témoin à ponce sulfurique.	+ 0gr,0003	+ 0gr,0006	+ 0gr,0005
Augmentation de poids du tube à iodure de potassium................	0gr,0020	0gr,0017	0gr,0042

2° *Calcination du principe actif.*

	I.	II.	III.
Volume du gaz odorant employé................	1000cc	2000cc	4000cc
Principe actif contenu dans ce volume d'après le dosage précédent........	0gr,0040	0gr,0068	0gr,0168

(1) Dans ces diverses expériences la température du gaz odorant a varié de + 17° à + 22° et la pression barométrique de 0m,762 à 0m,771.

		I.	II.	III.
Différence dans le poids du témoin à ponce sulfurique M (indiquant l'état hygrométrique du gaz avant la calcination)....		$+0^{gr},0002$	$+0^{gr},0001$	$+0^{gr},0011$
Différence dans le poids du tube à ponce sulfurique N (indiquant l'eau produite après la calcination du gaz)................		$0^{gr},0000$	$0^{gr},0000$	$0^{gr},0003$
Eau qui aurait dû être produite si le principe actif eût été...	HO^2	$0^{gr},0021$	$0^{gr},0036$	$0^{gr},0089$
	HO^3	$0^{gr},0014$	$0^{gr},0025$	$0^{gr},0061$

DEUXIÈME CAS. *Destruction du principe actif par la chaleur en présence de l'oxyde de cuivre.* — Cette autre expérience n'offrait pas plus de difficultés que la précédente. L'hydrogène se transforme trop facilement en eau en présence de l'oxyde de cuivre, pour que son dosage, sous cet état, fût un obstacle à la démonstration qu'on voulait établir. Aussi est-ce encore le même appareil qui a servi pour ce sujet. Le tube réfractaire seul est changé et remplacé par un tube semblable renfermant alors de petits copeaux de cuivre pur fortement grillés. L'expérience se conduit de la même manière. Voici les résultats obtenus :

1° *Calcination du principe actif* (1).

Volume du gaz odorant employé..................	4000^{cc}
Principe actif contenu dans ce volume, d'après le dosage qui suit.........................	$0^{gr},0148$
Différence dans le poids du témoin à ponce sulfurique M (indiquant l'état hygrométrique du gaz avant la calcination)......................	$+0^{gr},0008$

(1) On a interverti à dessein l'ordre des opérations pour connaître la proportion minimum du gaz actif. La méthode du dosage a d'ailleurs été contrôlée en détruisant par la chaleur le gaz odorant. Dans ce cas l'iodure de potassium ne changeait plus de poids.

Différence dans le poids du tube à ponce sulfurique N (indiquant l'eau produite après la calcination du gaz)........................		$+ 0^{gr},0001$
Eau qui aurait dû être produite si le principe actif eût été........................	HO^2	$0^{gr},0078$
	HO^3	$0^{gr},0053$

2° *Dosage du principe actif.*

Volume du gaz odorant employé..................	1000^{cc}
Différence dans le poids du témoin à ponce sulfurique........................	$+ 0^{gr},0004$
Augmentation du poids à iodure de potassium ...	$0^{gr},0037$

Des expériences encore plus délicates qui ont été faites sur ce même sujet, avec le procédé de M. Baumert, ont entièrement confirmé ces résultats. La sensibilité de l'acide phosphorique anhydre, comme réactif de la vapeur d'eau, est si grande, qu'on ne saurait même soupçonner dans le gaz odorant un suroxyde d'hydrogène décomposable par la chaleur et très-élevé dans la série : HO^{80} par exemple.

Conclusion. Donc le principe actif n'est pas un suroxyde d'hydrogène (1).

§ VI.

La nature simple de l'oxygène naissant devant être admise, il est impossible de passer sous silence les analogies frappantes qui rapprochent ce corps d'un autre élément, le chlore. L'oxygène actif détruit comme ce dernier les matières colorantes, il décompose instantanément comme lui le gaz ammoniac et même l'hydrogène phosphoré avec émission de lumière ; de plus, ces deux éléments se substi-

(1) On remarquera que ces résultats et la méthode qui les a fournis sont antérieurs aux observations semblables que M. Andrews a publiées dans ce recueil en 1856.

tuent l'un à l'autre dans un grand nombre de combinaisons. Les équivalences suivantes représentent les cas les plus simples d'une pareille substitution :

$$HO + Cl = HCl + (N); \quad 2HO + 2Cl + AsO^3 = AsO^5 + 2HCl,$$

$$HCl + (N) = HO + Cl; \quad 3HCl + 3(N) + 2Au = Au^2Cl^3 + 3HO$$

D'après ces faits, l'oxygène naissant est donc un chlorurant au même titre que le chlore jouit de la faculté d'oxyder certains corps, propriétés qu'on retrouve d'ailleurs dans les combinaisons que ces éléments contractent avec les métaux. C'est ainsi qu'un grand nombre de bioxydes deviennent de véritables chlorurants au contact d'un chlorure et d'un acide, comme certains perchlorures produisent des phénomènes curieux d'oxydation ; exemple, la transformation, en présence de l'eau, du protochlorure d'étain en acide stannique, sous l'influence du bichlorure de mercure. Mais de même qu'il ne faudrait pas nier l'existence du gaz actif dans la baryte oxydée, au moment où elle se décompose, à cause de l'impuissance dans laquelle on se trouverait, si l'on voulait le dégager de cet oxyde avec l'acide sulfurique étendu d'eau, de même il ne serait pas exact de tirer une conséquence semblable à l'égard de l'oxyde puce de plomb, du peroxyde de manganèse, etc., dont on n'extrait, à la vérité, que de l'oxygène ordinaire, quand on les chauffe avec du vitriol. Non-seulement les importantes observations de Berzélius et de M. Kulhmann sur la nitrification de l'ammoniaque soumise à l'influence oxydante de ces corps, prouvent que cette activité chimique peut exister dans l'oxygène uni au plomb et au manganèse, mais la manière de la constater directement et indirectement dans l'oxygène qui est combiné au baryum, montre encore qu'on ne doit conserver aucun doute à son égard.

Ces divers exemples autorisent donc à penser que, de même qu'en calcinant les peroxydes de manganèse, de ba-

ryum, etc., ou certains sels oxygénés, tels que les chlorates, chromates et autres, il est impossible d'en obtenir l'oxygène actif, de même aussi lorsque Priestley, dans sa mémorable expérience du 1[er] août 1774, parvint à décomposer *le mercure précipité per se* (bioxyde de mercure) en le chauffant au foyer ardent d'une lentille, il ne put mettre en liberté qu'un principe dégénéré, de l'oxygène *cuit,* pour me servir d'une expression de M. Chevreul, et que le gaz qu'il désigna sous le nom d'*air déphlogistiqué,* et que Lavoisier, à l'époque de la création du langage chimique, transforma en celui d'*oxygine* ou *d'oxygène,* n'est autre que l'oxygène hypothétique des chimistes modernes modifié par les forces dont disposait à cette époque l'illustre physicien anglais.

Il n'est peut être pas sans intérêt de rappeler aussi la relation qui semble exister entre l'activité chimique de l'oxygène combiné et la condensation particulière des molécules de certains composés oxygénés, puisque ces combinaisons, lorsqu'elles sont réduites par la chaleur en leurs éléments constituants, fournissent un mélange gazeux, formé d'oxygène inactif et d'un autre gaz, dont le volume est plus grand que celui occupé primitivement par la vapeur même de la combinaison oxygénée. Ainsi 4 volumes d'acide hypazotique donnent, à une température élevée, un mélange d'oxygène ordinaire et d'azote représenté par 6 volumes. 2 volumes de vapeur d'eau fournissent également un mélange d'oxygène et d'hydrogène correspondant à 3 volumes. Puis, quand on soumet à l'action de l'électricité ces divers éléments désunis par le feu, la combinaison primitive se reforme avec contraction, et les 6 volumes d'oxygène et d'azote régénèrent 4 volumes d'acide hypazotique, comme les 3 volumes d'hydrogène et d'oxygène reconstituent 2 volumes de vapeur d'eau. Y aurait-il, en vérité, une grande invraisemblance à supposer que dans ces décompositions et recompositions successives l'oxygène augmente

et diminue alternativement de volume, comme si à l'état actif, c'est-à-dire dans l'état où il se trouve au moment où il quitte le corps auquel il est uni, il n'était autre chose que de l'oxygène ordinaire chimiquement condensé? Et le contraste entre cette manière différente d'agir de la chaleur et du fluide électrique, c'est-à-dire entre l'agent qui met en liberté de l'oxygène inactif et l'agent qui modifie cet oxygène en exaltant ses propriétés chimiques, peut-on ne pas le rapprocher des observations de M. Schœnbein qui établissent l'existence d'un nouveau principe oxydant, l'ozone, observé d'abord par Van Marum vers 1785 et que MM. Marignac et de la Rive ont également reconnu pouvoir se développer dans l'oxygène ordinaire soumis à une série de décharges électriques?

Il faut avouer cependant que si l'oxygène naissant se rapproche de l'ozone par quelques caractères semblables, il en diffère aussi sous plusieurs rapports. Le gaz de Van Marum est en effet, d'après M. Schœnbein, insoluble dans l'eau, il se détruit à 250°, et n'éprouve, selon M. Marignac, aucune altération de la part de l'acide sulfurique concentré, de l'eau de baryte et de l'ammoniaque; l'oxygène naissant au contraire cesse d'exister au-dessous de + 80° et réagit fortement sur ces divers agents chimiques. D'ailleurs la nature même de l'ozone est encore aujourd'hui un mystère, puisque à côté des expériences précises qui concluent à sa nature élémentaire, se rangent des recherches non moins sérieuses qui le considèrent comme un suroxyde d'hydrogène.

Ces dissidences sur la composition d'un principe né d'une influence électrique, et dont l'analogie avec l'oxygène naissant ne peut être méconnue sous divers points, ont pris trop d'importance depuis les travaux exacts de MM. Fremy et Ed. Becquerel sur les propriétés des corps électrisés pour qu'il soit impossible de rester plus longtemps sous le coup de doutes aussi légitimes.

Le second Mémoire aura donc pour objet l'étude comparée de l'oxygène naissant et de l'ozone (1).

§ VII. — Résumé.

Les observations qui font l'objet de ce Mémoire mettent donc hors de doute les faits suivants :

I. Quand on projette du bioxyde de baryum réduit en petits fragments dans environ 8 fois son poids d'acide sulfurique monohydraté, on donne naissance à une réaction chimique qui laisse dégager un gaz incolore, très-odorant et doué d'une saveur qui rappelle celle du homard. En même temps, on observe une production de sulfate de baryte et d'eau oxygénée qui restent en partie en dissolution dans l'acide excédant.

II. Ce gaz possède, en présence de l'eau, des propriétés oxydantes très-prononcées. Il noircit l'argent, décompose l'iodure de potassium avec production de potasse et d'iode libre, convertit instantanément l'ammoniaque en nitrate et brûle l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable (PhH^3) avec émission de lumière visible dans l'obscurité, etc.

III. Il ne se produit qu'au commencement de la réaction de l'acide sur le bioxyde.

IV. Quand on ajoute à de l'acide sulfurique monohydraté, le dixième environ de son poids d'eau, on lui fait perdre la propriété de décomposer le bioxyde de baryum avec production de gaz odorant. On explique ainsi, en partie du moins, l'anomalie précédente, puisque, au fur et à mesure que la baryte se combine avec l'acide sulfurique, elle met en liberté une quantité équivalente d'eau qui hydrate l'acide en excès.

---

(1) *Voir* les résultats de ce second Mémoire, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIII; 1856.



V. Le gaz odorant obtenu par ce procédé n'est qu'un mélange formé d'une grande proportion d'oxygène ordinaire, inodore, et d'une très-faible quantité d'oxygène odorant. Sa production augmente certainement avec le poids du bioxyde de baryum employé, mais elle est bien loin de lui être proportionnelle. C'est ainsi qu'avec 6 grammes de bioxyde, on dégage 150 centimètres cubes de gaz odorant (mélange d'oxygène ordinaire et d'oxygène natif), et qu'on en n'obtient que 300 centimètres cubes avec 48 grammes du même bioxyde; dans le premier cas les 150 centimètres cubes de gaz odorant ne contiennent en réalité que $0^{gr},00040$ d'oxygène odorant, et dans le second cas les 300 centimètres cubes n'en renferment que $0^{gr},00059$.

VI. Le gaz odorant le plus concentré qui ait été obtenu par ce procédé contenait par litre $0^{gr},0113$ d'oxygène odorant.

VII. Ce gaz oxydant et odorant ne saurait être confondu avec le chlore, les acides chloreux, les composés nitreux, etc., et par conséquent considéré comme une impureté contenue dans l'acide et le bioxyde de baryum et que la réaction de ces deux corps mettrait en liberté. On le développe en effet avec des agents chimiquement purs, et surtout encore avec du bioxyde de baryum préparé avec une baryte extraite du sulfate et non du nitrate de cette base.

VIII. Ce n'est point également une substance formée d'oxygène et d'hydrogène, puisque sa calcination en présence comme en l'absence de l'oxyde de cuivre, ne donne pas d'eau, et qu'elle lui fait perdre son odeur et toutes ses propriétés chimiques actives.

DU RAPPORT ENTRE LE POUVOIR ÉMISSIF ET LE POUVOIR ABSORBANT DES CORPS POUR LA CHALEUR ET LA LUMIÈRE;

PAR M. KIRCHHOFF (1).

Traduit de l'allemand par M. GEORGES LECLANCHÉ.

Un corps et l'enceinte dans laquelle il se trouve étant à la même température, cet état subsiste malgré le rayonnement du corps; il absorbe donc, dans un certain espace de temps, autant de rayons qu'il en émet. On en avait conclu depuis longtemps que le rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant est *le même* pour *tous* les corps, en supposant toutefois qu'ils n'émettent que des radiations d'*une seule* espèce. Cette loi a été vérifiée par MM. de la Provostaye et Desains pour un grand nombre de cas, l'homogénéité des radiations émises pouvant, avec une certaine approximation, être admise dans leurs expériences, puisque les recherches portaient sur des radiations obscures.

La loi reste-t-elle vraie quand les corps émettent en même temps des radiations de différentes espèces, ce qui à la rigueur a toujours lieu? C'est ce qu'aucune recherche théorique ou expérimentale n'a pu jusqu'à présent déterminer.

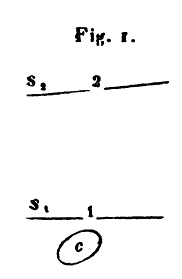
J'ai trouvé que la loi subsiste même dans le cas de radiations différentes, pourvu que le mot *pouvoir émissif* exprime alors l'intensité de radiations émises de *même nature*, et le mot *pouvoir absorbant* exprime l'action exercée sur des radiations d'une nature identique à la première. Entendu ainsi, *le rapport* du pouvoir émissif et absorbant est *le même* pour *tous* les corps à la même température.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CIX.

Je vais donner la démonstration théorique de cette loi, en tirer ensuite comme corollaire immédiat quelques conséquences remarquables, expliquer certains phénomènes connus et en faire connaître de nouveaux.

Tout corps émet des radiations dont la qualité et l'intensité dépendent de la nature et de la température de ce corps. A ces radiations peuvent, dans quelques cas, s'en joindre d'autres, quand le corps est, par exemple, suffisamment électrisé, ou en état de phosphorescence ou de fluorescence, cas dont nous ne tiendrons pas compte ici. Si des radiations agissent extérieurement sur le corps, elles sont en partie absorbées et transformées en chaleur. Qu'on imagine placés devant le corps les deux écrans S_1 et S_2, percés de deux

Fig. 1.



ouvertures 1 et 2 dont les dimensions sont infiniment petites relativement à leur éloignement, et qui ont chacune un centre : du corps c partira au travers de ces ouvertures un faisceau dont on ne considérera que la portion dont les longueurs d'onde sont comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$. Décomposons cette portion en deux composantes polarisées, dont les plans de polarisation perpendiculaires l'un à l'autre et se coupant suivant l'axe du faisceau seront a et b. Soit $E\,d\lambda$ l'intensité de la composante polarisée suivant a, E est le pouvoir émissif du corps.

Supposons maintenant qu'un faisceau d'une longueur d'onde λ, polarisé suivant le plan a, traverse les ouvertures 2 et 1 par une marche rétrograde et vienne frapper le

corps c, une partie est absorbée, le reste traverse le corps ou est réfléchi. Soit A le rapport de l'intensité des rayons absorbés à l'intensité de ceux qui frappent le corps : c'est le pouvoir absorbant du corps.

Les grandeurs E et A dépendent de la nature et de la température du corps c, de la position et de la forme des ouvertures 1 et 2, de la longueur d'onde λ et de la direction du plan a.

Il s'agit de démontrer que le rapport $\frac{E}{A}$ est indépendant de la nature du corps ; il en résultera que ce rapport ne varie pas non plus avec la direction du plan a. On exprimera facilement comment il dépend de la position et de la forme des ouvertures 1 et 2, de sorte qu'il ne restera d'inconnu que l'influence sur ce rapport de la température et de la longueur d'onde λ.

Comme base de notre démonstration, nous admettons qu'on peut imaginer des corps d'une épaisseur infiniment petite, absorbant complétement les rayons qui tombent sur leur surface, par conséquent sans en laisser passer ou sans en réfléchir un seul. Nous les nommerons *corps absolument noirs* ou simplement *corps noirs*. Il faut, avant tout, examiner le mode de rayonnement de tels corps.

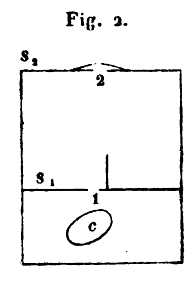
§ II.

Soit c un corps *noir*, e son pouvoir émissif désigné ordinairement par E, il faut prouver que e ne change pas lorsqu'on remplace c par tout autre corps noir ayant la même température.

Supposons c enfermé dans une enveloppe noire dont l'écran S_1 forme une partie ; soit le second écran d'une substance noire comme le premier, et supposons-les tous deux reliés l'un à l'autre par une paroi continue noire (*fig.* 2). Concevons d'abord l'ouverture 2 fermée par une surface également noire, que nous désignerons par le nom

de surface 2. Tout le système doit avoir la même tempéra-

Fig. 2.



ture et être protégé, contre toute perte de chaleur faite au dehors, au moyen d'une surface fermée et parfaitement polie, imperméable à la chaleur. La température du corps *c* restant invariable, il faut que la somme des intensités des rayons qu'il reçoit (et qu'il absorbe complétement d'après notre supposition) égale celle des intensités des rayons qu'il émet. Qu'on éloigne maintenant la surface 2, et que, pour fermer l'ouverture devenue libre, on place derrière une portion de surface sphérique parfaitement réfléchissante et dont le centre soit le centre même de l'ouverture 1. L'équilibre de température subsiste encore. L'intensité des rayons émis par le corps doit rester égale à celle des rayons qui le rencontrent; mais le corps *c* émettant les mêmes rayons que précédemment, il s'ensuit que l'intensité des rayons qui le frappent demeure la même. L'éloignement de la surface 2 enlève à *c* les rayons qu'il recevait de cette surface à travers l'ouverture 1; en revanche, la portion de sphère polie appliquée à l'ouverture 2 renvoie au corps *c* les rayons mêmes que celui-ci émet à travers les ouvertures 1 et 2 (1). On en conclut que l'intensité du faisceau que le

(1) On a négligé ici la diffraction que les rayons éprouvent sur les bords de l'ouverture 2. Pour justifier cette omission, il suffit de se représenter que les ouvertures 1 et 2 doivent être infiniment petites, il est vrai, par rapport à leur éloignement, mais très-grandes par rapport à la longueur d'onde des rayons.

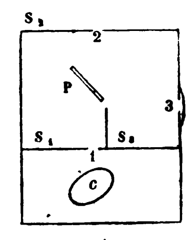
corps *c* envoie par les ouvertures 1 et 2 égale l'intensité de celui que la surface *noire* 2 envoie à la même température par l'ouverture 1.

Cette intensité ne dépend donc ni de la forme, ni de toute autre manière d'être du corps *c*; la loi serait donc démontrée si tous les rayons des deux faisceaux qu'on vient de comparer avaient la longueur d'onde λ et étaient polarisés suivant le plan *a*. Le compte qu'il faut tenir de l'hétérogénéité des rayons rend quelques développements nécessaires.

§ III.

Les choses étant telles que les montre la *fig.* 2, qu'on imagine une petite lame P (*fig.* 3) portée entre les ouver-

Fig. 3.



tures 1 et 2, laquelle, dans les rayons visibles, offre les couleurs de lames minces et, soit à cause de sa faible épaisseur, soit à cause de sa substance, n'émet ni n'absorbe sensiblement de rayons. Qu'on la dispose de façon que le faisceau arrivant par les ouvertures 1 et 2 la rencontre sous l'angle de polarisation, et que le plan *a* soit le plan d'incidence. Qu'on dispose aussi la paroi qui relie les écrans S_1 et S_2, de manière qu'elle contienne l'image réfléchie de l'ouverture 2 que produit la lame P. A cet endroit, qu'on imagine une ouverture de la forme de cette image, que nous nommerons l'ouverture 3. L'ouverture 2 sera remplacée par une surface noire à la température de tout le système.

L'ouverture 3 sera aussi d'abord fermée au moyen d'une pareille surface, que j'appellerai surface 3, et ensuite au moyen d'un miroir concave parfaitement réfléchissant dont le centre est à l'endroit même de l'image du centre de l'ouverture 1 que forme la lame P. Dans les deux cas il y a équilibre de température. Le même raisonnement qu'au paragraphe précédent montre que la somme des intensités des rayons qui par la suppression de la face 3 se trouvent enlevés au corps *c* égale la somme des intensités des rayons qui lui sont envoyés au moyen du miroir concave.

Qu'on place un écran noir S_3 (à la température de tout le système) de façon qu'aucun rayon envoyé par la surface 3 n'arrive directement à l'ouverture 1. La première somme est alors l'intensité des rayons partis de la surface 3, réfléchis sur la lame P, après avoir traversé l'ouverture 1. Appelons-la Q. La deuxième somme se compose de deux parties, l'une venant du corps *c*, elle est égale à

$$\int_0^\infty d\lambda\, er^2,$$

formule dans laquelle *r* représente une grandeur dépendant à la fois de la nature de la lame P et de la longueur d'onde λ.

La deuxième partie représente les rayons partis d'une portion de la paroi noire reliant les écrans S_1 et S_2, et qui, après avoir traversé la lame P, sont réfléchis d'abord par le miroir concave et ensuite par la lame P; représentons par R cette partie dont il est inutile d'avoir une valeur plus précise. Remarquons seulement qu'elle est aussi bien que Q indépendante de la nature du corps *c*. Entre les valeurs indiquées on a l'égalité

$$\int_0^\infty d\lambda\, cr^2 + R = Q.$$

Imaginons le corps *c* remplacé par un autre corps noir à

la même température; désignons dans ce cas par e' ce qui pour le corps c était e, on peut encore avoir l'égalité

$$\int_0^\infty d\lambda\, e' r^2 + R = Q,$$

d'où

$$\int_0^\infty d\lambda\, (e - e') r^2 = 0.$$

Admettons que le pouvoir réfringent de la lame P diffère infiniment peu de l'unité. De la théorie des couleurs des lames minces on déduit que

$$r = \rho \sin^2 \frac{p}{\lambda},$$

où p représente une grandeur indépendante de λ et proportionnelle à l'épaisseur de la lame P, et ρ une grandeur indépendante de cette épaisseur, d'où

$$\int_0^\infty d\lambda\, (e - e') \rho^2 \sin^4 \frac{p}{\lambda} = 0.$$

Cette équation subsiste aussi bien pour toute épaisseur de la lame P que pour toute valeur de p; on en conclut pour chaque valeur de λ

$$e - e' = 0.$$

Pour le prouver, remplaçons dans l'avant-dernière égalité $\sin^4 \frac{p}{\lambda}$ par

$$\frac{1}{8}\left(\cos 4\frac{p}{\lambda} - 4\cos 2\frac{p}{\lambda} + 3\right);$$

en différentiant deux fois cette valeur par rapport à p, on

obtient

$$\int_0^\infty d\lambda \frac{(e-e')\rho^2}{\lambda^2}\left(\cos 4\frac{p}{\lambda} - \cos 2\frac{p}{\lambda}\right) = 0.$$

A la place de λ on introduit une nouvelle grandeur α dont la valeur est

$$\frac{2}{\lambda} = \alpha,$$

et en posant

$$(e-e')\rho^2 = f(\alpha),$$

on obtient

$$\int_0^\infty d\alpha f(\alpha)(\cos 2p\alpha - \cos p\alpha) = 0.$$

Si $\varphi(\alpha)$ désigne une fonction quelconque de α, on observe que

$$\int_0^\infty d\alpha\varphi(\alpha)\cos 2p\alpha = \frac{1}{2}\int^\infty d\alpha\varphi\left(\frac{\alpha}{2}\right)\cos p\alpha,$$

ce dont on peut se convaincre en posant α à la place de $\frac{\alpha}{2}$:

$$\int_0^\infty d\alpha\left[f\left(\frac{\alpha}{2}\right) - 2f(\alpha)\right]\cos p\alpha = 0.$$

Multipliant cette équation par

$$dp\cos xp,$$

où x est une grandeur arbitraire en intégrant depuis $p = 0$ jusqu'à $p = \infty$, en ayant égard au théorème de Fourier qu'exprime l'équation suivante :

$$\int_0^\infty dp\cos px\int_0^\infty d\alpha\varphi(\alpha)\cos p\alpha = \frac{\pi}{2}\varphi(\lambda),$$

on aura

$$f\left(\frac{x}{2}\right) = 2f(x)$$

ou

$$f\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 2f(\alpha).$$

On en conclut que $f(\alpha)$ est nul pour toute valeur de α, ou bien devient infiniment grand lorsque α tend vers zéro.

Si α tend vers zéro, λ devient infini. Qu'on se rappelle la signification de $f(\alpha)$ et que l'on considère que ρ est une fraction proprement dite et que ni e ni e' ne peuvent devenir infinis lorsque λ croît jusqu'à l'infini, on reconnaîtra alors que le deuxième cas ne peut avoir lieu et que par conséquent on doit avoir pour toutes les valeurs de λ

$$e = e'.$$

§ IV.

Si le faisceau que le corps c émet à travers les ouvertures 1 et 2 était polarisé partiellement, le plan de polarisation partielle devrait tourner si le corps c tournait autour de l'axe du faisceau. Cette rotation modifierait donc la valeur de e. Mais comme d'après l'égalité démontrée une semblable modification est impossible, le faisceau émis ne peut être partiellement polarisé. On pourrait aussi prouver qu'il ne peut être polarisé circulairement, mais nous nous abstiendrons de le faire. On nous accordera aussi qu'on peut se représenter les corps noirs dont la structure empêche d'admettre qu'ils puissent envoyer dans une direction quelconque plus de rayons polarisés circulairement en un sens que de rayons polarisés circulairement en sens contraire. Dans le cours des raisonnements précédents on n'aura en vue que des corps de cette nature. Ils émettent dans toutes les directions des rayons absolument non polarisés.

§ V.

La grandeur e dépend non-seulement de la température et de la longueur d'onde, mais encore de la forme et de la situation respective des ouvertures 1 et 2. Soient w_1 et w_2 les projections des ouvertures sur des plans perpendiculaires à l'axe du faisceau en question. Soit s l'éloignement des ouvertures, on a

$$e = \mathrm{I}\frac{w_1 w_2}{s^2},$$

où I désigne seulement une fonction de la longueur d'onde et de la température.

§ VI.

Comme la forme du corps c est prise arbitrairement, on peut lui substituer une surface qui couvre exactement l'ouverture 1 et que nous nommerons surface 1. On peut supprimer mentalement l'écran s_1 et l'écran s_2, en définissant le faisceau auquel se rapporte e comme celui qui tombe de la surface 1 sur la surface 2 qui couvre exactement l'ouverture 2.

§ VII.

La dernière égalité fournit la conclusion immédiate à laquelle nous recourrons plus tard, à savoir que la valeur de e reste invariable lorsqu'on échange les ouvertures 1 et 2 l'une dans l'autre.

§ VIII.

Il s'agit maintenant de prouver une proposition qui n'est que celle du dernier paragraphe généralisée.

Entre les deux faces noires d'égale température 1 et 2, qu'on se figure des corps réfractant, réfléchissant et absorbant d'une manière quelconque les rayons que ces deux surfaces s'envoient mutuellement.

Parmi les faisceaux qui peuvent arriver de la surface 1 à la surface 2, que l'on en choisisse un dont on n'examinera que la portion ayant des longueurs d'onde comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$; qu'on décompose cette portion en deux composantes dont les plans de polarisation perpendiculaires entre eux (et d'ailleurs quelconques) seront a_1 et b_1. Décomposons de même la portion de la première composante qui arrive sur 2, en deux composantes dont les plans de polarisation perpendiculaires l'un à l'autre (et d'ailleurs quelconques) s'appelleront a_2 et b_2. L'intensité de la composante polarisée suivant a_2 sera $\mathrm{K}d\lambda$. Pour le faisceau qui va de 2 à 1 par le même chemin que le précédent, ne tenons compte en 2 que de la partie dont les longueurs d'onde sont comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$ et décomposons-la en deux composantes polarisées suivant a_2 et b_2. Décomposons enfin la partie de la première composante qui arrive sur 1 en deux composantes dont les plans de polarisation sont a_1 et b_1. Soit $\mathrm{K}'d\lambda$ l'intensité de la composante polarisée suivant a_1, on a

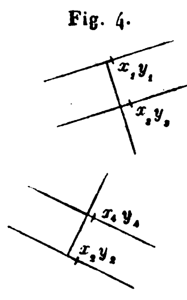
$$k = k'.$$

On va le prouver, d'abord en supposant que les rayons en question ne s'affaiblissent pas en route, par conséquent que les réfractions et réflexions ne causent aucune perte, qu'il n'y a pas d'absorption et que les rayons partis de 1 et polarisés suivant a_1 arrivent en 2 polarisés suivant a_2, et réciproquement.

Faisons passer par le centre de la surface 1 un plan perpendiculaire à l'axe du faisceau qui part de cette surface ou qui y arrive, et imaginons dans ce plan un système de coordonnées rectangles dont l'origine soit ce centre même. Soient $x_1\, y_1$ les coordonnées d'un point du plan (*fig.* 4). A l'unité de distance de ce plan qu'on en imagine un second parallèle au premier et qui contienne un système de coordonnées dont les axes soient parallèles à ceux du premier

système et dont l'origine soit située sur l'axe du faisceau.

Fig. 4.



Soient $x_3 y_3$ les coordonnées d'un point de ce plan. Menons de la même manière par le centre de 2 un plan perpendiculaire à l'axe du faisceau qui part de 2 ou qui y arrive, et menons dans ce plan un système de coordonnées rectangulaires, ayant le centre de 2 pour origine. A l'unité de distance de ce plan qu'on en imagine un quatrième qui lui soit parallèle, renfermant un système de coordonnées dont les axes soient parallèles à ceux des x_2 et y_2 et dont l'origine soit située sur l'axe du faisceau. Soient x_4, y_4 les coordonnées d'un point de ce quatrième plan; d'un point quelconque (x_1, y_1) part un rayon qui se rend à un point quelconque (x_2, y_2). Soit T le temps qu'il met à aller du premier vers le deuxième. Ce temps est une fonction de x_1, y_1, x_2, y_2, que l'on doit supposer connus. Lorsque les points (x_3, y_3) et (x_4, y_4) se trouvent sur le chemin que parcourt le rayon, alors (si, pour plus de simplicité, la vitesse de propagation dans le vide est prise pour unité) le temps nécessaire pour que le rayon arrive de (x_3, y_3) en (x_4, y_4) s'exprime par

$$T - \sqrt{1 + (x_1 - x_3)^2 + (y_1 - y_3)^2}$$
$$- \sqrt{1 + (x_2 - x_4)^2 + (y_2 - y_4)^2}.$$

Si l'on supposait donnés les points (x_3, y_3) (x_4, y_4) et les points (x_1, y_1) (x_2, y_2) cherchés, on pourrait trouver

ces derniers par suite de ce fait que l'expression précédente est minimum. Admettant que les huit coordonnées x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3, x_4, y_4, sont infiniment petites, les équations suivantes expriment alors que les quatre points (x_1, y_1) (x_2, y_2) (x_3, y_3) (x_4, y_4) se trouvent sur un *seul et même* rayon.

$$x_3 = x_1 - \frac{dT}{dx_1}, \quad x_4 = x_2 - \frac{dT}{dx_2},$$

$$y_3 = y_1 - \frac{dT}{dy_1}, \quad y_4 = y_2 - \frac{dT}{dy_2}.$$

Soient maintenant (x_1, y_1) un point de la projection de la surface 1 sur le plan des coordonnées x_1, y_1, soit dx_1, dy_1 un élément de cette projection dans lequel se trouve le point (x_1, y_1) et qui est un infiniment petit d'un ordre plus élevé que les surfaces 1 et 2. Soient (x_3, y_3) un point d'un rayon qui, partant de (x_1, y_1) rencontre la surface 2; soit dx_3, dy_3 un élément de surface qui renferme le point (x_3, y_3) et de même ordre que dx_1, dy_1. L'intensité des rayons qui ont les longueurs d'onde et le plan de polarisation définis plus haut, et qui partant de dx_1, dy_1, passent à travers dx_3, dy_3 est donc en vertu du § V

$$d\lambda \, I \, dx_1 \, dy_1 \, dx_3 \, dy_3.$$

D'après une supposition déjà faite l'ensemble des rayons frappe la surface 2 sans être affaibli et forme un élément de la grandeur désignée par $K d\lambda$. K est l'intégrale

$$I \int\int\int\int dx_1 \, dy_1 \, dx_3 \, dy_3,$$

prise entre les limites convenables. Il faut étendre l'intégration par rapport à x_3 et y_3 aux valeurs que ces grandeurs reçoivent d'après les équations posées pour elles, tandis que x_1 et y_1 gardent des valeurs constantes et que x_2, y_2

admettent toutes les valeurs qui correspondent aux points de la projection de la surface 2 sur le plan des coordonnées x_2, y_2; ensuite il faut intégrer par rapport à x_1, y_1 dans toute l'étendue de la projection de la surface 1. Or la double intégrale limitée comme on l'a dit

$$\int\int dx_3\, dy_3$$

est

$$\int\int \left(\frac{dx_3\, dy_3}{dx_2\, dy_2} - \frac{dx_3\, dy_3}{dy_2\, dx_2}\right) dx_2\, dy_2,$$

ou bien d'après les équations données pour x_3, y_3

$$\int\int \left(\frac{d^2 T}{dx_1\, dx_2} \cdot \frac{d^2 T}{dy_1\, dy_2} - \frac{d^2 T}{dx_1\, dy_2} \cdot \frac{d^2 T}{dx_2\, dy_1}\right) dx_2\, dy_2,$$

expression où l'intégration doit être étendue à toute la projection de la surface 2. On a donc

$$K = I \int\int\int\int \left(\frac{d^2 T}{dx_1\, dx_2} \cdot \frac{d^2 T}{dy_1\, dy_2} - \frac{d^2 T}{dx_1\, dy_2} \cdot \frac{d^2 T}{dx_2\, dy_1}\right) dx_1\, dy_1\, dx_2\, dy_2,$$

où il faut effectuer l'intégration dans toute l'étendue des projections des deux surfaces 1 et 2.

Si on traite de la même façon la grandeur désignée par K′, en remarquant qu'un rayon met le même temps à parcourir la distance entre deux points dans un sens ou dans un autre, on trouvera pour cette grandeur la même expression que pour K.

On vient de démontrer la proposition avancée, sous certaines réserves toutefois; ces réserves disparaissent devant la remarque de Helmholtz que l'on trouve dans son *Optique physïologique* (p. 169). Cet auteur (à part quelques différences dans les notations) s'exprime ainsi : « Soit un rayon » lumineux arrivé du point 1 au point 2, après autant de » réflexions et réfractions qu'on voudra. Au point 1 menez

» deux plans quelconques perpendiculaires entre eux a_1
» et b_1, coupant la direction de ce rayon, suivant lesquels
» on imaginera ses vibrations décomposées. On mènera
» deux plans pareils a_2 et b_2, coupant le même rayon au
» point 2. On prouve alors que si la quantité i de lumière
» polarisée suivant le plan a_1 part de 1 dans la direction
» du rayon donnée, et que la quantité K de lumière polari-
» sée suivant a_2 arrive en 2; réciproquement, si la quantité
» i de lumière polarisée suivant a_2 part de 2, la même
» quantité K de lumière polarisée suivant a_1 arrivera
» en 1 (1). »

En se servant de cet énoncé, et désignant par γ la valeur du rapport $\frac{K}{i}$ pour les deux rayons qui se meuvent entre les points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) dans les deux sens, on trouvera pour K et K′ une expression qui ne diffère de celle déjà obtenue que parce que γ prend place comme facteur sous les signes d'intégration.

K et K′ sont toujours égaux, lors même que γ a des valeurs différentes pour les différents rayons qui composent l'un des faisceaux comparés; ils le sont, par exemple, lorsqu'une portion du faisceau est interceptée par un écran.

§ IX.

Les mêmes faisceaux comparés dans le paragraphe précédent jouissent d'une nouvelle propriété. Du faisceau qui va de 1 à 2 considérons en 2 la portion dont les longueurs

(1) Le théorème de Helmholtz n'est vrai, comme il le remarque lui-même, qu'autant que le plan de polarisation du rayon n'éprouve pas la rotation due aux forces magnétiques qu'a découverte Faraday. Dans ce qui suit, il faudra donc supposer qu'il n'y a pas de forces magnétiques en action. Ce théorème est restreint par Helmholtz lui-même au cas où la réfrangibilité de la lumière n'est pas modifiée comme il arrive dans la fluorescence. Cette restriction devient inutile quand dans l'application de la loi on ne considère que des rayons d'*une seule* longueur d'onde.

d'onde sont comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$, et décomposons-la en deux composantes polarisées suivant a_2 et b_2. L'intensité de la première composante est $\mathrm{H}d\lambda$. Du faisceau qui va de 2 vers 1 considérons la portion de même longueur d'onde. En 2 décomposons ce faisceau en deux composantes polarisées suivant a_2 et b_2. Soit $\mathrm{H}'d\lambda$ la partie de la première qui arrive en 1, on a

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}'.$$

En effet, K et K′ ayant la même signification que dans le paragraphe précédent, soient L et L′ ce que deviennent K et K′ lorsqu'on échange le plan a avec le plan b, alors $\mathrm{L} = \mathrm{L}'$ comme $\mathrm{K} = \mathrm{K}'$. En outre

$$\mathrm{H} = \mathrm{K} + \mathrm{L},$$

parce que des rayons polarisés perpendiculairement entre eux n'interfèrent plus lorsqu'on les ramène à un plan de polarisation commun dans le cas où ils proviennent d'un rayon non polarisé, et qu'en vertu du § IV la surface 1 envoie des rayons non polarisés. On a aussi

$$\mathrm{H}' = \mathrm{K}' + \mathrm{L}',$$

puisque deux rayons dont les plans de polarisation sont perpendiculaires entre eux n'interfèrent pas. Il suit de ces égalités $\mathrm{H} = \mathrm{H}'$.

§ X.

Reprenons la *fig.* 2, et supposons que le corps c ne soit plus un corps noir, mais un corps quelconque. Fermons l'ouverture 2 par la surface 2. Cette surface envoie par l'ouverture 1 au corps c un faisceau que ce dernier absorbe en partie. Le reste se trouve dispersé en divers sens par suite de réfractions et de réflexions. Prenons de ce faisceau, entre 2 et 1, la portion dont les longueurs d'onde sont comprises

entre λ et $\lambda + d\lambda$, et décomposons-le en deux composantes polarisées suivant le plan a et le plan perpendiculaire. Soit $M'd\lambda$ la partie de la première composante qui échappe à l'absorption par le corps c, et qui, par conséquent, rencontre l'enveloppe noire où est renfermé le corps c. Quelques-uns des rayons que les différentes parties de cette enveloppe envoient au corps c traversent l'ouverture 1 et tombent sur la surface 2. La présence du corps c donne donc lieu à un faisceau qui va par l'ouverture 1 vers la surface 2. Considérons la portion qui a des longueurs d'onde comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$, et décomposons-la en deux composantes polarisées suivant le plan a et le plan perpendiculaire. En appelant $Md\lambda$ l'intensité de la première composante, on a

$$M = M'.$$

L'exactitude de ce résultat est une conséquence du paragraphe précédent, lorsqu'on l'applique à tous les faisceaux que la surface 2 et chaque élément de la surface noire enveloppant le corps c échangent par l'intermédiaire du corps c, et lorsqu'on fait la somme des égalités ainsi obtenues.

§ XI.

Représentons-nous la disposition de la *fig.* 3 avec les modifications du § III, à ceci près que le corps c n'est plus noir, mais quelconque. Dans les deux cas, l'équilibre de chaleur n'en a pas moins lieu. La force vive que l'éloignement de la surface noire 3 enlève au corps c doit, en conséquence, égaler la force vive que la présence du miroir concave fait gagner au corps c. Les signes employés au § III gardant leur signification, et les signes E et A ayant la même signification qu'au § I, la force vive que l'éloignement de la surface 3 retire au corps c sera, en vertu

du § VII,

$$\int_0^\infty d\lambda e r \mathrm{A}.$$

La force vive que le corps c gagne au moyen du miroir concave se compose de trois parties. La première vient des rayons émis par le corps c lui-même, c'est

$$\int_0^\infty d\lambda \mathrm{E} r^2 \mathrm{A}.$$

La deuxième vient des rayons partis de la paroi noire placée vis-à-vis du miroir concave qui ont traversé la lame P et ont subi une première réflexion sur le miroir concave, une deuxième sur la lame P ; c'est

$$\int_0^\infty d\lambda e r (1 - r) \mathrm{A}.$$

La troisième enfin est due aux rayons qui partent des différents points de l'enceinte noire qui environne le corps c et viennent le frapper ; qui, réfléchis et réfractés par lui, sont repoussés à travers l'ouverture 1 vers la surface 2, et après une première réflexion sur la lame P, une deuxième sur le miroir concave, une troisième de nouveau sur la lame P, repassent par l'ouverture 1. A l'aide du signe M, défini au § X, cette partie est

$$\int_0^\infty d\lambda \mathrm{M} r^2 \mathrm{A}.$$

Peut-être contesterait-on l'exactitude de la troisième partie lorsque le corps c est placé de façon à renvoyer à la surface 2 une quantité finie du faisceau qu'il en a reçu à travers l'ouverture 1. Nous exclurons de la discussion l'examen de pareils cas.

D'après le § X, M = M', et M', tel qu'on l'a défini, s'exprime par

$$M' = e(1 - A).$$

Cette troisième partie est donc

$$\int_0^\infty d\lambda\, e(1 - A) r^2 A;$$

on en déduit l'équation

$$\int_0^\infty d\lambda (E - Ae) A r^2 = 0.$$

A l'aide des considérations émises au § III à propos d'une équation analogue, on passe de la formule précédente à la conclusion que, pour chaque valeur de λ,

$$\frac{E}{A} = e,$$

ou bien, si l'on met pour e sa valeur tirée du § V, on a

$$\frac{E}{A} = J \frac{W_1 W_2}{S^2}.$$

On a donc démontré le théorème dont il s'agissait en supposant qu'aucune portion finie du faisceau, qui, partant de la surface 2, traverse l'ouverture 1 et vient frapper le corps c, n'est renvoyée par ce dernier à la surface 2. On voit que la loi est encore vraie lorsque cette condition n'a pas lieu ; il suffit pour en tenir compte de tourner le corps c d'une quantité infiniment petite, ce qui ne fait subir aux grandeurs E et A que des changements infiniment petits. La grandeur désignée par J est, comme nous l'avons vu au § V, une fonction de la longueur d'onde et de la température. Il est d'une haute importance de trouver cette fonction, dont la détermination expérimentale est extrêmement

. On peut cependant espérer, à bon droit, de la dé-
.r à force de recherches, parce qu'elle est indubitablement de forme simple, comme le sont toutes les fonctions dépendantes des propriétés de corps particuliers, et qu'on a réussi à trouver jusqu'à présent. Ce n'est qu'après la solution de ce problème qu'on pourra mettre en évidence toute la fécondité de la loi, mais on peut déjà en tirer quelques conséquences remarquables.

§ XII.

Un corps que l'on chauffe graduellement, un fil de platine par exemple, n'émet au-dessous d'une certaine température que des rayons dont les longueurs d'onde sont plus grandes que celles des rayons visibles. A une certaine température apparaissent des rayons de la longueur d'onde du rouge naissant; à mesure que la température s'élève, on obtient des rayons de longueurs d'onde de plus en plus petites. Le phénomène est tel, qu'à chaque température il apparaît des rayons d'une nouvelle longueur d'onde, tandis que l'intensité des rayons dont la longueur d'onde est plus grande va en croissant. En appliquant notre théorème, on voit que pour une longueur d'onde déterminée la fonction J est nulle à toutes les températures inférieures à une certaine limite, et qu'au delà de cette limite elle croît avec la température. Par suite, en appliquant le théorème à différents corps, on reconnaît que *tous* les corps dont on élève graduellement la température commencent par émettre à la même température des rayons de même longueur d'onde, qu'ils rougissent à la même température et qu'à une température plus élevée, la même pour tous, ils commencent à émettre des rayons jaunes, et ainsi de suite (1). L'intensité des rayons d'une certaine longueur d'onde que des

---

(1) Draper, *Philosophical Magazine*, t. XXX, p. 345, Berlin, 1847.

corps différents émettent à la même température peut différer beaucoup ; elle est proportionnelle au pouvoir absorbant des corps pour les rayons de la longueur d'onde considérée. Pour une même température, les métaux sont donc plus incandescents que le verre, et celui-ci plus que les gaz. Un corps qui aux températures les plus élevées resterait transparent ne pourrait jamais rougir.

En chauffant dans une boucle de platine de 5 millimètres de diamètre un peu de phosphate de soude à la flamme peu éclairante de la lampe à gaz de Bunsen, je vis le sel fondre en une lentille et rester parfaitement limpide ; mais il n'était pas lumineux, tandis que le platine jetait le plus vif éclat.

§ XIII.

A une température constante, la fonction J varie d'une manière continue avec la longueur d'onde, tant que celle-ci ne prend pas la valeur pour laquelle J devient nul à cette température. On reconnaît la justesse de cette assertion à la continuité du spectre d'un fil de platine porté au rouge, si on admet que le pouvoir absorbant de ce corps est une fonction continue de la longueur d'onde des rayons qu'il reçoit. Il est aussi extrêmement probable que la fonction J à une température déterminée ne présente de maxima ni de minima très-marqués pour aucune longueur d'onde. Il s'ensuit que si dans le spectre d'un corps porté au rouge on observe de brusques changements, des maxima ou des minima fortement accusés, le pouvoir absorbant de ce corps considéré comme fonction de la longueur d'onde doit, pour les mêmes valeurs de longueur d'onde, présenter des changements brusques, des maxima ou des minima fortement marqués. On obtient de tels *maxima* lorsqu'on porte certains sels dans la flamme de la lampe de Bunsen. Le chlorure de lithium en offre un exemple très-intéressant. En faisant fondre une petite boule sur un fil de platine et la

portant dans le *manteau* de la flamme, le spectre de cette flamme (pourvu toutefois qu'elle soit privée de tout autre sel et que la lumière ne soit pas trop vive) apparaît sous la forme d'une ligne isolée, brillante et rouge, dont la longueur d'onde est à peu près la moyenne arithmétique des longueurs d'onde correspondant aux lignes de Fraunhofer B et C. Pour cette longueur d'onde le pouvoir émissif de la flamme est considérable, tandis que pour toutes les autres correspondant à des rayons visibles il est extrêmement faible.

La flamme du lithium doit avoir en conséquence un pouvoir absorbant très-élevé pour la longueur d'onde en question, presque nul pour tous les autres rayons visibles. Si donc on produit un spectre continu au moyen d'une source de lumière convenable, et qu'entre cette source et l'ouverture nécessaire on place la flamme du lithium, la clarté du spectre n'est modifiée qu'à l'endroit même où est la ligne mentionnée. Cette flamme augmente, en ce point, la clarté du spectre, en ajoutant sa propre lumière; mais elle l'affaiblit, en absorbant les rayons de longueur d'onde correspondante dont elle est traversée. Supposons cette absorption représentée par la fraction $\frac{1}{4}$, ce qui en vertu de la loi déjà démontrée aurait lieu, si la clarté de la ligne lumineuse due à la flamme était de $\frac{1}{4}$ de la clarté qui existerait à la même place d'un spectre qu'un corps parfaitement noir à la température de la flamme donnerait avec le même appareil. La flamme de lithium n'influerait point sur la clarté du spectre à l'endroit considéré, si la clarté de cette flamme (alors que les rayons de la source de lumière placée en arrière sont éteints) était le quart de la clarté produite au même endroit du spectre (alors que ladite source de lumière agit seule). Si cette source a un pouvoir éclairant au-dessus de celui qu'on vient d'énoncer, la ligne due au lithium apparaît obscure sur un fond clair, lorsque la source et la flamme agissent à la fois; sinon, elle se détache claire sur

un fond obscur. Dans le premier cas, la ligne est d'autant plus obscure, que l'intensité de la source devient plus grande : en effet, plus l'éclat de cette source est grand, plus la lumière propre de la flamme de lithium tend à s'effacer. Avec le chiffre adopté pour l'absorption de la flamme de lithium, la clarté de la ligne ne peut cependant descendre au-dessous des $\frac{3}{4}$ de celle du milieu où elle se trouve. On recule cette limite en augmentant l'épaisseur de la flamme et par suite son pouvoir absorbant.

Une petite boule de chlorure de lithium portée dans la flamme de la lampe de Bunsen lui communique un pouvoir absorbant, pour les rayons de la longueur d'onde indiquée, tellement grand, que, si l'on fait arriver des rayons solaires à travers la flamme sur l'ouverture de l'appareil, on donne naissance, au point correspondant du spectre, à une ligne mince et noire. Les spectres dus à d'autres sels sont généralement moins simples et offrent rarement l'aspect de lignes aussi claires que celles du lithium.

On doit pouvoir *renverser tous* ces spectres de la même manière. Alors, si l'on rend la flamme suffisamment épaisse et qu'on fasse passer au travers de cette flamme une lumière suffisamment intense, les lignes claires deviendront obscures. Il n'y aurait exception que pour une flamme où la lumière serait un produit immédiat de l'action chimique ou pour une flamme fluorescente. C'est à l'expérience de prouver s'il existe de pareilles flammes.

La source de chaleur placée en arrière est-elle un corps incandescent, son intensité dépend alors de la température. Pour une température donnée, l'intensité atteint son maximum si le corps est parfaitement noir. Cette condition remplie et les deux sources étant à la même température, la première placée en avant n'agit aucunement sur le spectre auquel l'autre donne naissance. Celle-ci ne peut donc renverser le spectre de la première qu'autant qu'elle possède une température supérieure, et le spectre renversé est

d'autant plus net, que la différence des températures est plus considérable.

J'ai réussi à renverser le spectre de la flamme du sel marin aussi bien que celui de la flamme du lithium. On sait que le spectre de la première consiste en deux lignes très-rapprochées, brillantes et jaunes, dont les longueurs d'onde coïncident avec celles des deux lignes D de Fraunhofer. Si l'on fait traverser la flamme du sel marin, mais pas trop chaude, par des rayons de la lumière de Drummond, les lignes claires se transforment en lignes obscures placées au même endroit que les lignes D de Fraunhofer et offrent à tous égards le même aspect (1).

§ XIV.

Comme nous l'exposerons ailleurs en détail, les longueurs d'onde pour lesquelles ont lieu les *maxima* des pouvoirs émissif et absorbant restent indépendantes de la température entre les limites les plus reculées. En outre, ce sont les métaux qui donnent les *maxima* à la flamme lorsqu'on la soumet à l'action des sels. Imaginons un corps à une température très-élevée dont le spectre n'offre pas la double ligne obscure D; imaginons ce corps enveloppé d'une atmosphère gazeuse d'une température un peu plus basse que la sienne. Si cette atmosphère renferme du sodium, on verra dans le spectre d'une pareille source de lumière apparaître la double ligne obscure D, et de la présence de cette ligne on devra conclure à la présence du sodium dans l'atmosphère. Or le soleil est incontestablement

---

(1) Tout récemment M. Bunsen et moi nous avons réussi à renverser, outre les lignes lumineuses du sodium et du lithium, les lignes les plus brillantes des métaux suivants : potassium, strontium, calcium et baryum. Nous enflammions un mélange de sucre de lait et du chlorure du métal devant l'ouverture de l'appareil en faisant pénétrer en même temps des rayons solaires au travers de la flamme.

un corps de ce genre (1). La présence de la ligne D dans le spectre solaire donne donc le droit d'affirmer qu'il renferme du sodium dans son atmosphère.

Si l'on contestait la justesse de cette conclusion en objectant qu'on pourrait trouver dans l'atmosphère terrestre la cause qui donne naissance à la ligne D, nous détruirions cette objection par les raisons suivantes :

1° Il n'est pas admissible que la quantité de sodium en vapeur nécessaire au phénomène existe dans notre atmosphère, et le phénomène réclame impérieusement que le métal soit à l'état de vapeur.

2° Si la ligne D était due à notre atmosphère, elle devrait se manifester d'autant plus, que le soleil s'approcherait de l'horizon, chose que je n'ai jamais constatée, tandis que précisément pour des lignes voisines cet effet m'a souvent frappé.

3° Si la ligne D n'avait pas sa cause dans le soleil même, on devrait la trouver dans les spectres de toutes les étoiles fixes dont la clarté est suffisante; mais, d'après les travaux de Fraunhofer et Brewster, elle manque dans le spectre de certains de ces astres et se trouve dans le spectre de quelques autres.

Le plus sûr moyen pour reconnaître la parfaite coïncidence des lignes du sodium avec les lignes D de Fraunhofer est de faire passer les rayons solaires à travers une flamme de sodium avant qu'ils atteignent l'ouverture de l'appareil. Cette flamme sert à rendre les lignes D plus nettes, plus noires et plus larges. En voyant que le sodium peut dans une petite flamme augmenter encore d'une manière sensible les effets qu'il produit sur les rayons de lumière dans l'énorme atmosphère du soleil, on ressent un étonnement qui disparaît, lorsqu'on réfléchit que la clarté des

(1) Nous n'examinerons pas ici si le noyau du soleil, foyer principal de lumière, est solide, liquide ou gazeux.

lignes D dans les spectres solaires est due à la température de l'atmosphère solaire et surtout à celle des couches les plus externes, température assurément beaucoup plus grande que celle du gaz d'éclairage. Qu'on se figure une flamme de sodium dont l'épaisseur peut être regardée comme infinie relativement à l'absorption des rayons qui répondent aux lignes D, et qu'on admette que les rayons d'une source de lumière située derrière traversent cette flamme et viennent se décomposer en un spectre; la clarté des lignes D ne dépend plus alors que de la température de cette flamme. Qu'on place devant une flamme de sodium, ayant la même température, le spectre ne change pas; mais que la flamme ajoutée soit à une température plus basse, les lignes D paraîtront nécessairement plus obscures. L'action sur les rayons solaires de la flamme du gaz d'éclairage où on plonge le sodium, s'explique donc en admettant que sa température est plus faible que celle des couches externes de l'atmosphère solaire, et cela est certain, car ces couches ne peuvent avoir une température inférieure à celle qui a lieu au foyer d'un miroir concave très-énergique, dirigé vers le soleil.

Ce qui a lieu pour le sodium s'applique à toute substance qui produit des lignes brillantes dans le spectre de la flamme où on la plonge. Ces lignes coïncident-elles avec les lignes obscures du spectre solaire, on doit en conclure la présence de la substance dans l'atmosphère solaire, si toutefois les lignes en question ne sont pas dues à notre atmosphère. C'est donc un moyen de déterminer la constitution chimique de l'atmosphère solaire, et il permet d'espérer qu'on arrivera à connaître aussi quelque chose de la constitution chimique des étoiles fixes les plus brillantes (1).

(1) Dans deux Mémoires que j'ai présentés à l'Académie des Sciences de Berlin le 27 octobre et le 15 décembre 1859, se trouvent consignés quelques détails manquant dans cet opuscule, sur la constitution chimique de l'at-

Il suit de la loi qui a été démontrée dans la première partie de ce Mémoire qu'un corps qui absorbe des rayons d'*une* certaine direction de polarisation plus que ceux d'une *autre*, émet dans le même appareil plus de rayons de la même espèce que de rayons de la seconde. Donc, et l'expérience l'a prouvé, un corps opaque et incandescent, à surface polie, doit émettre, suivant des directions obliques à cette surface, de la lumière en partie polarisée, et cela perpendiculairement à un plan qui passe par le rayon et la normale à la surface; en effet, des rayons qu'il reçoit polarisés perpendiculairement au plan d'incidence, le corps en réfléchit moins et en absorbe donc plus que des rayons dont le plan de polarisation est le plan d'incidence même. On peut de la même loi déduire facilement l'état de polarisation des rayons émis, lorsqu'on connaît la loi qui régit la réflexion des rayons d'incidence.

Si des rayons viennent frapper perpendiculairement une lame de tourmaline taillée parallèlement à l'axe optique, elle absorbe à la température ordinaire un plus grand nombre de ces rayons quand leur plan de polarisation est parallèle à l'axe que s'il lui est perpendiculaire. Si l'on suppose que cette lame garde cette propriété à la chaleur rouge, il faut alors qu'elle émette dans une direction qui lui est perpendiculaire des rayons polarisés partiellement et cela dans un plan mené par l'axe optique, par suite dans un plan perpendiculaire à celui dit plan de polarisation de la tourmaline. Cette conséquence remarquable, et qui se tire de la théorie déjà développée, je l'ai soumise à des essais et reconnue exacte. Les lames de tourmaline étant portées dans la flamme de la lampe de Bunsen au rouge faible et maintenues longtemps à cette température, elles ne subissaient

mosphère solaire. J'ai en outre, dans le second de ces Mémoires, démontré la loi qui est le fond de celui-ci, mais d'une autre manière et avec moins de généralité.

aucune modification durable. Près des arêtes seulement, elles devenaient opaques après le refroidissement. Elles conservaient à la chaleur rouge la propriété d'analyser la lumière au passage, à un moindre degré cependant qu'à une température plus basse; ce dont on s'assurait en remarquant au moyen d'un prisme biréfringent à travers la lame de tourmaline un fil de platine porté au rouge dans la même flamme qu'elle. Les deux images du fil étaient inégalement lumineuses; cette inégalité était toutefois beaucoup moins prononcée que quand la lame restait au dehors de la flamme. On plaça le prisme de façon à rendre maximum la différence d'intensité des deux images du platine. Supposons l'image la plus brillante au-dessus de l'autre. On comparait alors, après avoir enlevé le fil de platine, les deux images de la tourmaline. L'image supérieure était plus obscure que l'autre, non pas de beaucoup, mais sensiblement. On voyait les deux images droites, comme deux corps égaux et incandescents, celui de dessus semblant avoir été porté à une température moins élevée que l'autre. Tirons encore quelques conséquences de notre loi.

§ XVI.

Lorsqu'une enceinte est limitée de toutes parts par des corps ayant tous la même température, tous opaques, chaque faisceau dans l'intérieur de cette enceinte, eu égard à sa qualité et à son intensité, se trouve exactement dans la même condition que s'il émanait d'un seul corps absolument noir et à la même température. Il ne dépend par conséquent ni de la forme, ni de la nature des corps, mais seulement de la température. On reconnaît la justesse de cette conséquence en observant qu'un faisceau de même force et de direction opposée au premier se trouve complétement absorbé par suite des réflexions infiniment nombreuses qu'il subit sur les corps en question. L'intérieur d'un corps

opaque incandescent et ayant une température uniforme reste lumineux au même degré, quelleque soit du reste sa constitution.

La proposition énoncée dans ce paragraphe ne cesse pas d'être vraie lors même que les corps sont en fluorescence, c'est-à-dire dans l'état d'un corps dont le pouvoir émissif dépend des rayons qui le frappent à un moment donné. L'équation $\frac{E}{A} = e$ n'est pas en général applicable à ce genre de corps, mais elle lui convient dans le cas où on suppose le corps placé dans une enceinte absolument noire et à la même température. En effet, les considérations à l'aide desquelles on a démontré cette égalité pour le corps c en le supposant sans fluorescence, gardent toute leur valeur, même dans le cas où il est en fluorescence. Qu'on remarque seulement que si la grandeur A peut avoir deux valeurs différentes dans les deux dispositions de la *fig.* 3, ces deux valeurs ne diffèrent toutefois qu'infiniment peu si le corps c est en fluorescence.

POST-SCRIPTUM.

§ I.

Après la publication du précédent Mémoire dans les *Annales de Poggendorff*, j'ai appris qu'il existait un travail ayant beaucoup d'analogie avec celui-ci. Ce travail, publié par M. Balfour Stewart, se trouve dans les *Transactions* de la Société royale d'Édimbourg, vol. XII, 1858.

M. Stewart a fait l'intéressante remarque qu'une plaque de sel gemme est beaucoup moins diathermane pour les rayons envoyés par une plaque de sel gemme portée à 100° que pour les rayons envoyés par un corps noir de même température. A ce fait, il rattache certaines observations qui le conduisent à une proposition analogue à celle par moi avancée au sujet du rapport qui existe entre l'absorp-

tion et l'émission. Cette proposition est formulée d'une manière moins rigoureuse, moins générale, et la démonstration en est moins complète. Voici comment s'exprime M. Stewart : « L'absorption d'une plaque est égale à sa radiation, et cela est vrai pour toute espèce de chaleur. »

§ II.

Le fait que les lignes claires du spectre d'une flamme de sodium et de lithium sont renversables a été mis au jour par moi, pour la première fois, dans un Mémoire présenté à l'Académie de Berlin, le 27 octobre 1859.

M. Verdet a publié un extrait de ce Mémoire dans les *Annales de Chimie et de Physique* (livr. de février 1860), et le professeur Stokes en a fait la traduction dans la livraison de mars du *Philosophical Magazine*. Le professeur Stokes a rappelé à cette occasion une observation analogue faite, depuis onze ans déjà, par M. Léon Foucault et que j'ignorais, de même que la plupart des physiciens paraissent l'avoir ignorée. Cette observation a fait voir que, par rapport à l'émission et à l'absorption des rayons d'une réfrangibilité correspondant à la ligne D, il en est de l'arc électrique entre des pointes de charbon, comme il en est d'une flamme de sel gemme, suivant l'observation faite par moi. La communication que M. Foucault a faite sur ce sujet à la Société Philomathique a été remise au jour par M. Verdet, d'après le journal *l'Institut*, dans la livraison d'avril 1860 des *Annales de Chimie et de Physique*.

L'observation de M. Foucault a été regardée, à ce qu'il paraît, comme étant au fond la même que la mienne; c'est pourquoi je me permets d'appeler l'attention sur la différence qu'il y a entre ces deux observations. Celle de M. Foucault se rapporte à l'arc électrique entre des pointes de charbon, c'est-à-dire à un corps où se passent des choses qui sont encore énigmatiques sous les rapports les plus

divers, tandis que l'observation faite par moi se rapporte à une flamme ordinaire, dans laquelle on a introduit des vapeurs de certaines substances chimiques.

D'après mon observation, celle de M. Foucault peut s'expliquer par rapport au sodium contenu dans le charbon, et aurait pu se prévoir; mais l'observation de M. Foucault ne contribue point à expliquer la mienne et n'a pas permis de prévoir celle-ci. Mon observation devait conduire naturellement à la découverte de ce que j'ai avancé au sujet du rapport qui existe entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant des corps; elle expliquait directement les lignes de Fraunhofer et elle indiquait le chemin conduisant à l'analyse des atmosphères du soleil et des étoiles fixes.

L'observation faite par M. Foucault n'a pas produit ces résultats, et elle ne pouvait pas les produire, parce qu'elle se rapporte à un cas trop compliqué, et que jusqu'ici on ne pouvait savoir le rôle que pourrait y jouer l'électricité et celui qui y serait assigné au sodium. Si j'avais connu plus tôt cette observation, je n'aurais pas manqué de la citer dans mon Mémoire; mais alors j'aurais cru aussi avoir le droit de présenter mon observation comme essentiellement nouvelle.

§ III.

Après la publication du précédent Mémoire dans les *Annales de Poggendorff*, une lettre écrite par M. le professeur W. Thomson m'a appris qu'il y avait bien longtemps que l'idée avait été, sinon publiée, du moins émise, de la possibilité de reconnaître la nature chimique du soleil et des étoiles fixes, en comparant les spectres des flammes aux spectres du soleil et des étoiles fixes, idée dont l'exactitude est désormais démontrée par l'observation que j'ai faite, et par les considérations théoriques que j'ai présentées. Le professeur Thomson écrit :

« Le professeur Stokes m'a raconté une fois, à Cambridge, il y a une dizaine d'années environ, que le professeur Miller avait fait une expérience attestant, à un très-haut degré de précision, l'accord de la double ligne obscure D du spectre solaire avec la double ligne claire constituant le spectre de la lampe à alcool brûlant avec du chlorure de sodium. Je remarquai qu'il doit y avoir quelque rapport physique entre deux agents présentant un caractère commun si marqué. Le professeur Stokes partagea cet avis, il dit qu'il pensait qu'une explication mécanique de la cause devait sortir de quelques principes tels que ceux-ci : La vapeur de sodium doit posséder par sa structure moléculaire une tendance à vibrer dans les périodes correspondant aux degrés de réfrangibilité de la double ligne D. De là la présence du sodium dans une source de lumière doit tendre à produire une lumière de cette qualité.

» D'un autre côté, la vapeur du sodium dans une atmosphère environnant une source doit avoir une grande tendance à retenir en elle-même, c'est-à-dire à absorber et à avoir sa température élevée par la lumière de la source exactement de la qualité en question. Dans l'atmosphère environnant le soleil doit donc être présente la vapeur de sodium qui, suivant l'explication mécanique ainsi suggérée, étant partiellement opaque pour la lumière de cette qualité, empêche ce qui en est émis par le soleil de pénétrer à une distance considérable à travers l'atmosphère environnante. La démonstration de cette théorie doit s'obtenir en s'assurant si la vapeur de sodium possède ou non le pouvoir spécial absorbant qu'on lui suppose.

» J'ai dans l'idée que quelque Français a démontré cela par des expériences, mais je ne puis trouver de renseignements sur ce point.

» Je ne suis pas certain que la suggestion du professeur Stokes d'une théorie mécanique ait jamais été imprimée. Je l'ai donnée dans mes cours régulièrement pendant plu-

sieurs années, et, en même temps, j'ai toujours signalé que la chimie solaire et la chimie stellaire devaient être étudiées en recherchant les substances terrestres donnant dans les spectres de flammes artificielles des lignes claires correspondant aux lignes obscures des spectres solaire et stellaire. »

DE L'ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Son emploi à l'impression photographique;

PAR M. ALPHONSE POITEVIN,
Ingénieur civil, ancien Élève de l'École centrale.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LA GÉLATINE BICHROMATÉE. — PERTE QUE CELLE-CI ÉPROUVE. — DE LA PROPRIÉTÉ DE SE GONFLER DANS L'EAU. — GRAVURE HÉLIOPLASTIQUE.

L'action de la lumière sur les bichromates alcalins, en présence d'une matière organique, fut, dès le principe, employée par M. Ponton (1) pour obtenir des reproductions négatives de dessins; l'oxyde de chrome était le seul corps colorant. M. Edmond Becquerel (2) est le premier qui utilisa dans le même but la modification éprouvée par la matière organique sous l'influence de l'oxygène de l'acide chromique décomposé par la lumière; il opérait sur de l'amidon, qui perdait ainsi la propriété d'être bleui par

(1) Au commencement de 1840.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. X, p. 469; 1840.



l'eau iodée. Plus tard, M. Talbot (1) observa l'imperméabilité que la lumière procure à la gélatine additionnée de bichromate, ce qui lui permit de graver, par un procédé photographique et de morsure chimique, des planches d'acier.

Au mois de décembre 1854, en étudiant l'action de la lumière sur une couche de gélatine bichromatée, je remarquai l'insolubilité complète dans l'eau chaude que la gélatine acquiert, lorsqu'elle est mélangée à un bichromate alcalin et influencée par la lumière. J'observai également que non-seulement la gélatine perdait sa solubilité, mais aussi la propriété qu'elle a de se gonfler d'environ six fois son volume lorsqu'on l'immerge pendant un certain temps dans l'eau froide. Cette dernière remarque me conduisit à la gravure photographique de la couche de gélatine elle-même. Dans ce procédé, que j'ai nommé *hélioplastie*, les parties insolées de la couche formaient les creux, tandis que les autres, en augmentant de volume par leur immersion dans l'eau à la température ordinaire, formaient les reliefs; par des moulages successifs, d'abord en plâtre, puis en cuivre galvanoplastique, j'obtenais des planches, soit gravées en creux pour l'impression en taille-douce, soit gravées en relief pour l'impression typographique, selon l'écran ou cliché à travers lequel j'impressionnais par la lumière la couche de gélatine contenant du bichromate de potasse (2).

Voici le mode d'opérer : la gélatine doit être blanche et de bonne qualité; je n'ai pas essayé les gélatines communes : je la coupe par morceaux, et je la mets tremper dans de l'eau distillée. J'en fais fondre à la lampe à alcool ou au bain-marie une quantité proportionnelle à l'épaisseur de

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, p. 780, année 1853.

(2) *Brevets d'invention*, 26 août 1855.

la couche que je veux obtenir, et je l'additionne
bichromate de potasse en dissolution concentrée
ce mélange sur une plaque de doublé bien nett
cool et à la craie, sur une glace ou bien toute a
posée de niveau; je laisse ensuite sécher s
cette couche à l'abri de la poussière et de l
elle est bichromatée.

1°. *Pour obtenir des planches en creux des gravures à l'eau-forte.*



ici
pour
l'on
l, em-
atée, un

La couche de gélatine, après
une très-faible épaisseur : $0^{gr},4$
par décimètre carré de surface
une quantité d'eau suffisante
tionne de quelques gouttes d

genre



re plus épaisse que dans le
0gr,8 à 1 gramme par déci-
arer est suffisante; une plus
s reliefs plus forts, mais alors
erait pas assez plane pour être
coule sur une plaque de verre
e dissoute et sans addition de bi-
uite sécher spontanément cette
ussière, ou mieux dans une étuve.
e la plonge pendant cinq à six mi-

percha et 1 de résine, ou bien seulement un mélange de 1 partie de cire et 1 partie de résine. Je métallise ce contre-moulage avec une dissolution de phosphore dans l'éther et le sulfure de carbone, que je verse à la surface, et je le plonge ensuite dans une dissolution de nitrate d'argent; j'ai aussi métallisé ces moules en les recouvrant de collodion ioduré, les sensibilisant au nitrate d'argent, et, après exposition à la lumière, en les traitant par une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. Dans l'un ou l'autre cas, on a une surface recouverte d'argent métallique très-conductrice de l'électricité. Ces moules, mis dans un bain galvanoplastique, donnent une planche de cuivre gravée en creux.

Pour mouler immédiatement en cuivre au moyen de la pile la couche de gélatine gravée, je fais disparaître par des lavages la totalité du bichromate non décomposé par la lumière, je la laisse sécher, puis je la plonge dans une dissolution à 10 pour 100 d'iodure de potassium; lorsqu'elle s'en est imprégnée, je retire la plaque et la laisse égoutter jusqu'à ce que toute trace du liquide ait disparu. Je la sensibilise au bain de nitrate d'argent, et, après une courte exposition à la lumière, je réduis le sel d'argent par le sulfate de protoxyde de fer; cette surface peut alors être soumise à la pile galvanoplastique pour obtenir une planche en cuivre.

Le dessin en creux obtenu sur le cuivre se trouve ici dans le même sens que le cliché direct qui a servi pour l'impression de la couche sensible; il faut donc, si l'on désire obtenir un tirage dans le sens de l'original, employer, pour impressionner la gélatine bichromatée, un positif en sens inverse du dessin modèle.

2° *Pour obtenir des planches en relief dans le genre des clichés typographiques.*



La couche de gélatine doit être plus épaisse que dans le cas précédent, une quantité de $0^{gr},8$ à 1 gramme par décimètre carré de surface à préparer est suffisante; une plus grande épaisseur donnerait des reliefs plus forts, mais alors la surface de la planche ne serait pas assez plane pour être encrée convenablement. Je coule sur une plaque de verre posée de niveau la gélatine dissoute et sans addition de bichromate, je laisse ensuite sécher spontanément cette couche à l'abri de la poussière, ou mieux dans une étuve. Lorsqu'elle est sèche, je la plonge pendant cinq à six mi-

nutes dans une dissolution concentrée de bichromate de potasse; après l'avoir retirée, je la lave rapidement à l'eau ordinaire pour enlever l'excès de bichromate qui recouvre la surface de la gélatine, et je laisse une seconde fois sécher cette couche, mais alors dans l'obscurité. On doit employer le plus tôt possible les plaques ainsi préparées, car après peu de jours la gélatine mélangée au bichromate perd en partie la propriété de se gonfler dans l'eau, même à l'abri de l'action de la lumière.

Pour impressionner ces couches de gélatine, je me sers d'un cliché négatif du dessin à reproduire; ce cliché doit être très-net et très-vigoureux. L'action de la lumière doit être suffisamment prolongée pour qu'elle traverse l'épaisseur de la couche; sans quoi l'on aurait un dessin en relief, dont les différents traits ne seraient pas sur le même plan. C'est pourquoi je n'emploie que des couches seulement assez épaisses pour fournir les creux des tailles serrées; les blancs d'une certaine étendue devront toujours être creusés au grattoir ou à l'échoppe, soit sur le moule en plâtre, soit sur le cuivre. Avec un cliché sur verre, cette exposition ne doit pas dépasser vingt à trente minutes au soleil. La surface de la couche impressionnée porte le dessin en brun; si la plaque s'est échauffée au soleil, on la laisse refroidir avant de la plonger dans l'eau pour faire gonfler les parties non impressionnées. Je moule en plâtre comme dans le cas précédent; sur ce moule je prends une empreinte en gutta-percha, cire et résine, sur laquelle je fais déposer une couche de cuivre au moyen de la pile; j'obtiens ainsi une planche gravée en relief, je la fixe sur un petit bloc de la hauteur des caractères d'imprimerie, et l'on peut l'intercaler dans les formes de la typographie.

SECONDE PARTIE.

DE L'INSOLUBILITÉ COMMUNIQUÉE AUX GOMMES, A LA GÉLATINE, A L'ALBUMINE, ETC., PAR LA DÉCOMPOSITION, SOUS L'INFLUENCE DE LA LUMIÈRE, DE L'ACIDE CHROMIQUE UNI AUX BASES. — APPLICATION A L'IMPRESSION PHOTOGRAPHIQUE AU CHARBON ET AUX COULEURS INSOLUBLES, FIXATION DES ENCRES GRASSES, PHOTOLITHOGRAPHIE.

Au mois de janvier 1855, j'étudiais l'action de la lumière sur des mélanges de bichromate de potasse et de gomme arabique, d'empois d'amidon, de sucre, et surtout de gélatine ou d'albumine, et je reconnaissais que l'acide chromique, en se décomposant, rendait tous ces corps insolubles dans l'eau, même tiédie. J'appliquai aussitôt cette propriété, et j'en fis la base de nouveaux moyens d'impression photographique (1). Toutes les substances organiques précitées peuvent être employées avec plus ou moins d'avantage en modifiant légèrement le mode d'opérer et l'effet particulier que l'on veut obtenir. Je me suis arrêté à l'emploi de l'albumine pour l'impression directe; je ne parlerai donc ici que de cette substance.

1° *De la fixation sur papier et autres surfaces, du charbon et des couleurs insolubles.* (Premier procédé au charbon d'Alphonse Poitevin.)

A un volume d'albumine d'œuf, étendue d'un tiers d'eau, battue et passée dans un linge fin, j'ajoute un volume égal de dissolution concentrée de bichromate de potasse. Le corps colorant, qui doit être à l'état de poudre impalpable, est délayé dans une quantité suffisante du mélange précédent, pour constituer une mixtion assez fluide pour s'étendre facilement sur le fond plat d'une bassine,

(1) Brevet pris le 26 août 1855.

afin d'appliquer à la surface de ce liquide les feuilles de papier à sensibiliser, ou bien pour être étendue avec un large pinceau ou un tampon sur le papier et les autres surfaces sur lesquelles on désire former les dessins photographiques. Après dessiccation complète opérée, soit spontanément, soit au feu, et à l'abri de la lumière, cette préparation doit être employée le plus tôt possible, car l'action oxydante de l'acide chromique a lieu, même dans l'obscurité; cependant on peut préparer le papier la veille du jour de son emploi.

Pour imprimer photographiquement ces surfaces, je les recouvre du cliché négatif du dessin à reproduire, et je les expose pendant quelques minutes à l'action directe du soleil, ou à celle plus prolongée de la lumière diffuse. Au sortir de cette exposition, je plonge dans l'eau ordinaire la feuille de papier; alors toutes les parties qui n'ont pas reçu l'action de la lumière s'y dissolvent et entraînent avec elles le corps colorant, tandis que celles qui ont été insolées conservent l'albumine chargée du corps colorant, et cela en quantité proportionnelle à la quantité de lumière qui a traversé les parties claires du cliché. Les dessins ainsi obtenus sont inaltérables, mais ils pèchent ordinairement par le manque de demi-teintes, surtout si la couche de préparation avait une certaine épaisseur. J'ai reproduit ainsi des écritures et des dessins au trait; on peut obtenir des images ombrées en se servant de papiers minces, celui à calquer par exemple, et en impressionnant la couche d'albumine et de bichromate à travers l'épaisseur du papier : de cette façon, toutes les parties devenues insolubles, même dans les plus légères demi-teintes, se trouvant en contact du papier, y restent adhérentes et résistent à l'opération du lavage. En appliquant à des surfaces de verre ce mode d'impression, on peut fixer des oxydes ou des émaux vitrifiables que l'on peut faire fondre, et obtenir ainsi des peintures photographiques inaltérables.

Le principe de ce procédé a été employé, depuis l'application que j'en ai faite, par plusieurs opérateurs, et les divers tours de main qu'ils ont apportés à ma manière d'opérer prouvent qu'il est susceptible de fournir de bons résultats. Je citerai entre autres MM. Pouncy (1), Garnier et Salmon (2), et surtout M. Fargier (3), qui tout récemment vient d'obtenir sur une couche de gélatine et de bichromate de potasse de très-belles impressions photographiques, en n'utilisant que la superficie de la couche impressionnée.

2° *Impression photographique à l'encre grasse, sur papier et sur pierre; photolithographie.*

L'action de la lumière sur le papier préparé avec le mélange d'albumine et de bichromate m'a aussi permis de fixer les corps gras seulement sur les parties insolées, et d'obtenir immédiatement une image photographique en encre grasse ordinaire, soit lithographique, soit typographique. On peut produire ces dessins inaltérables, pour les conserver ainsi, ou bien pour en faire des reports ou décalques sur pierre ou sur zinc, ou toute autre surface, pour les soumettre au tirage mécanique ou les transformer en planches gravées. Voici la méthode que j'ai employée : Le papier étant sensibilisé comme je l'ai dit précédemment, je l'impressionne à travers le cliché négatif du dessin; le temps d'exposition doit être de dix à quinze minutes au soleil; on peut d'ailleurs ici se rendre compte de l'action de la lumière par la teinte brun-jaunâtre qu'elle communique au papier. J'applique ensuite au tampon de l'encre d'impression suffisamment fluide, et j'en recouvre d'une couche mince et uniforme toute la surface impressionnée,

(1) *Bulletin de la Société de Photographie*, année 1859, p. 139.

(2) *Bulletin de la Société de Photographie*, année 1859, p. 140; et même année, p. 361.

(3) *Bulletin de la Société de Photographie*, année 1860, p. 340.

je plonge dans de l'eau ordinaire cette feuille recouverte d'encre, et je l'y laisse s'en imprégner entièrement, puis je la retire et l'étends sur une surface plane, et avec le même tampon j'enlève, par un travail régulier, toute l'encre grasse qui se trouve sur les parties où l'albumine est restée soluble. Je vois alors apparaître graduellement le dessin, dont je puis à volonté faire varier l'encrage. C'est ce procédé que le colonel James a appliqué à la photozincographie pour la reproduction des plans et cartes du génie militaire anglais (1), ainsi que M. Asser (2).

En opérant de la même manière sur la pierre lithographique que sur le papier, j'ai obtenu des résultats bien plus complets, et j'ai créé pour l'industrie un nouveau moyen d'imprimer déjà très-connu sous les noms de *litho-photo* ou *photolithographie*. J'ai consacré deux années aux perfectionnements et à la mise en pratique de ce procédé, qui est appliqué maintenant dans la plus importante et la mieux dirigée de nos imprimeries, celle de M. Lemercier. Voici le moyen d'opérer pour obtenir le dessin photographique sur pierre :

A un œuf on ajoute un tiers d'eau, on le bat et on passe le liquide à travers un linge pour séparer les filaments organiques qui s'y trouvent en suspension ; on lui ajoute alors un volume égal de dissolution concentrée de bichromate de potasse. Ce mélange doit être conservé dans un flacon et à l'abri de la lumière ; tant qu'il restera liquide, il pourra être employé : mais après quelques jours, surtout en été, il s'épaissit et prend un aspect gras, l'acide chromique agissant sur l'albumine, même dans l'obscurité ; alors il est bon de le renouveler.

La surface de la pierre que l'on veut sensibiliser doit

---

(1) *The Photographic News*, march 16, 1860 ; et *Bulletin de la Société française de Photographie*, p. 109 et 257, année 1860.

(2) *Bulletin de la Société française de Photographie*, p. 211 et 260, ann. 1859.

préalablement avoir été grenée très-fin ; on la nettoie par un lavage à l'eau, puis on la recouvre d'une couche aussi égale que possible du mélange précédent que l'on peut appliquer au pinceau ; on enlève l'excédant du liquide, et, au moyen d'un tampon de vieux linge, on égalise et assèche cette couche. Le cliché est alors appliqué sur la pierre, le côté portant l'image en contact avec la surface sensibilisée ; on le fixe par les angles, et on expose le tout à l'action directe de la lumière ; au soleil, pendant l'été, cette exposition est de quinze à vingt minutes, elle varie d'ailleurs selon le plus ou moins de transparence du négatif ; l'expérience apprend bien vite à juger, avec une approximation suffisante, du temps nécessaire. Lorsque l'impression lumineuse est terminée, on rentre la pierre dans l'atelier, et on la laisse reprendre, à l'abri de la lumière, la température ambiante. En enlevant le cliché, on aperçoit le dessin reproduit faiblement en brun sur le fond clair de la pierre. Pour appliquer l'encre grasse, on mouille auparavant toute la surface impressionnée avec une éponge imbibée d'eau, puis on passe en tous sens un rouleau d'imprimerie, recouvert d'une encre spéciale appelée *encre de report*. On ne peut apporter trop de soins pour exécuter cet encrage, car de lui dépend la réussite de l'opération ; il se fait promptement et avec facilité, si le temps d'exposition a été convenable. On obtient ainsi une reproduction positive du dessin, le corps gras n'adhérant qu'aux parties qui ont reçu l'action de la lumière, par conséquent où l'albumine modifiée ne se mouille pas, tandis que dans les autres l'albumine étant soluble, se mouille et repousse le corps gras ; elle agit comme la gomme arabique que l'on emploie en lithographie ordinaire. On peut ainsi obtenir sur pierre une épreuve aussi complète que celles que l'on produit sur papier préparé avec les sels d'argent. Si le temps d'exposition a été trop prolongé, on aura un dessin qui sera trop chargé d'encre ; on peut alors le faire descendre de ton, en l'enlevant à

l'essence, en mouillant parfaitement la pierre et l'encrant à nouveau, mais légèrement. Dans le cas contraire, où l'exposition n'aurait pas été suffisante, le dessin manquera de demi-teintes; si l'on veut pousser plus loin l'encrage, on estompe le tout; il vaut mieux alors recommencer l'opération sur une autre pierre. Le dessin étant obtenu, on le laisse pendant un jour environ, pour que l'encre pénètre et adhère plus fortement à la pierre, on le gomme ensuite et on l'encre à nouveau, puis on soumet la surface dessinée à l'opération nommée *préparation;* elle se fait comme pour les dessins ordinaires au crayon gras, en répandant promptement sur toute la pierre de l'eau faiblement aiguisée d'acide azotique. La pierre est alors soumise au travail de la mise en train, et l'on peut procéder au tirage; elle fournira autant de bonnes épreuves que les dessins lithographiques ordinaires: l'expérience a même démontré que le corps gras y adhérait plus fortement. Les impressions photolithographiques obtenues par ce procédé sont très-appréciées par les artistes, et surtout par les archéologues; elles rivalisent déjà très-avantageusement avec les tirages aux sels d'argent, sur lesquels elles ont le double avantage de l'inaltérabilité et de l'identité de ton et de couleur; de plus, elles peuvent être livrées à un prix moindre. On n'a pas encore atteint la finesse de l'impression chimique, parce que le dessin perd toujours en passant de la pierre sur le papier; mais on peut obvier à cet inconvénient au moyen de deux impressions successives faites dans des conditions convenables. On obtient aussi, par ce procédé, de fort belles impressions en couleur, dans le genre des chromolithographies, qu'elles surpassent en douceur et en harmonie. Cette amélioration et ces nouvelles applications à l'impression en couleur que j'avais préconçues sans pouvoir les réaliser, faute d'outillage, l'ont été depuis, et sont dues à l'habileté de M. Lemercier, cessionnaire de mes procédés.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LE COMPOSÉ FORMÉ PAR LE MÉLANGE DU PERCHLORURE DE FER ET DE L'ACIDE TARTRIQUE; APPLICATION DE CETTE ACTION A LA PHOTOGRAPHIE : 1° A L'IMPRESSION AU GALLATE DE FER; 2° AUX POUDRES DE CHARBON ET DES COULEURS DIVERSES, PEINTURE SUR VERRE ET SUR PORCELAINE (1).

Depuis longtemps on a reconnu que les sels de sesquioxyde de fer étaient ramenés à l'état de sels au minimum, sous l'influence de la lumière et de certains composés organiques, tels que l'alcool, l'éther, etc. Ayant eu pour but d'appliquer cette propriété à l'impression photographique, j'ai recherché des substances réductrices non volatiles. Les sels de sesquioxyde d'urane qui sont eux-mêmes réduits par la lumière lorsqu'ils sont en présence d'un composé organique, le papier par exemple, réagissent très-bien sur les sels de fer au maximum, par le sel de protoxyde d'urane qui se produit d'abord; l'acétate d'ammoniaque, l'alloxantine, la glycérine et surtout l'acide tartrique m'ont aussi fourni des agents réducteurs utilisables en photographie. Bien que cette propriété d'être réduits par la lumière soit commune à tous les sels de sesquioxyde de fer, et même au peroxyde non combiné, je me suis arrêté à l'emploi d'un mélange de perchlorure de fer et d'acide tartrique; je ne parlerai donc ici que de l'usage que l'on peut faire de ce mélange.

La formation partielle du gallate de sesquioxyde de fer sur le papier ou d'autres surfaces, pour y produire des dessins phothographiques, est basée, comme je viens de le dire, sur la propriété déjà connue qu'a le perchlorure de

(1) Dépôt cacheté déposé à l'Académie le 10 juin 1860.— Brevet d'invention pris le 28 juin 1860.

fer d'être ramené à l'état de protochlorure dans les endroits soumis à l'action de la lumière.

L'application des poudres de charbon, ou des autres couleurs ou des corps vitrifiables, repose sur une autre propriété, que je crois avoir observée le premier : c'est que le perchlorure de fer et l'acide tartrique, tous deux dissous dans l'eau en de certaines proportions, puis appliqués sur une surface quelconque, de papier ou de verre par exemple, donnent après dessiccation, soit artificielle, soit spontanée et dans l'obscurité, une couche lisse, d'un composé non cristallin et non hygroscopique, et qui reste tel tant qu'on le conserve à l'abri de la lumière, mais qui devient déliquescent sous l'influence des rayons solaires ou de la lumière diffuse suffisamment prolongée. J'ai constaté, dans les parties modifiées par la lumière, la présence du protochlorure de fer qui est déliquescent, ainsi que celle d'un corps à réaction acide qui a dû se former par l'action du chlore sur l'acide tartrique ; ce composé est très-avide d'eau, c'est surtout lui qui joue le plus grand rôle dans l'application des poudres sèches, car il ne se forme pas en assez grande quantité pour happer les poudres, lorsque l'on vient à diminuer la dose d'acide tartrique dans le mélange.

Voici les moyens que j'emploie pour ces deux sortes d'impressions.

1° *Impression photographique au gallate de fer.* (Encre ordinaire.)

Je fais une dissolution de 10 grammes de perchlorure de fer dans 100 grammes d'eau, j'y ajoute 3 grammes d'acide tartrique, je la filtre et la conserve, dans un flacon, à l'abri de la lumière. Pour préparer le papier avec ce liquide, j'en recouvre le fond d'une cuvette, et j'y applique successivement les feuilles, d'un côté seulement, et en observant qu'il ne reste pas de bulles d'air interposées ; chaque feuille ne

doit séjourner que très-peu de temps sur la couche liquide; je la retire et je la laisse sécher spontanément dans l'obscurité, ou bien, après un court égouttage, je la sèche en l'exposant à une douce chaleur. Le papier ainsi préparé est d'une teinte jaune foncé; il peut conserver sa propriété photographique très-longtemps. Pour s'en servir, on le place sous le dessin que l'on veut reproduire ou sous un cliché direct et sur verre de ce dessin, et on l'expose à la lumière. On juge que cette exposition est suffisante lorsque la couleur jaune du papier a disparu dans les parties correspondant aux clairs du cliché; on doit ainsi obtenir une image directe en jaune foncé sur fond blanc.

Pour transformer ce dessin en noir d'encre, je plonge rapidement la feuille impressionnée dans de l'eau distillée, et puis dans une eau saturée d'acide gallique, ou dans une infusion de noix de galle, ou bien encore d'un mélange en proportions variables d'acide gallique et d'acide pyrogallique, selon le ton de noir que je désire obtenir. Avec l'un ou l'autre de ces liquides, il se forme de l'encre, seulement sur les parties qui n'ont pas reçu l'action de la lumière et dans lesquelles le perchlorure de fer n'a pas été réduit; tandis qu'il ne s'en produit pas où ce perchlorure a été changé en protochlorure par la lumière qui a traversé les clairs du cliché direct. On obtient donc ainsi une reproduction positive du dessin qui a servi d'écran pour l'impression. Pour fixer ces images, il suffit de les laver à plusieurs eaux distillées ou de pluie.

On peut transformer en bleu ce dessin au gallate de fer, en le traitant par de l'eau acidulée par un acide minéral quelconque, et additionnée d'une faible quantité de cyanoferrure de potassium.

Si l'on remplace le cliché direct par un négatif pour impressionner ce papier, et qu'on le traite ensuite par une dissolution de cyanoferride de potassium, il se formera du bleu de Prusse, seulement sur les parties où la lumière

aura agi et ramené le perchlorure de fer à l'état de protochlorure. Dans ce cas, ce papier est même assez sensible pour être impressionné par l'image formée au foyer de la chambre noire.

2° *Impression photographique, au charbon et aux couleurs en poudres, vitraux photographiques, peinture sur porcelaine et émaux.* (Second procédé au charbon d'Alphonse Poitevin.)

En appliquant le mode d'impression que je viens de décrire, je remarquai que le papier devenait perméable à l'eau dans les parties qui avaient reçu l'action de la lumière; je me suis servi de cette propriété pour produire à sa surface des images avec des poudres quelconques; il suffit, pour cela, de mouiller légèrement la feuille du côté non impressionné par la lumière, avec de l'eau légèrement gommée, qui ne traverse le papier que dans les endroits où la préparation a été modifiée, et retient les poudres que l'on y applique ensuite avec un pinceau ou un tampon de coton. En remplaçant le papier par des surfaces de verre, pour y appliquer la couche du mélange de perchlorure de fer et d'acide tartrique, je remarquai qu'après l'action de la lumière à travers le négatif, les parties modifiées par la lumière se recouvraient spontanément d'humidité au sortir de la presse, et que la couche de préparation, de sèche qu'elle était avant l'impression, était devenue déliquescente par l'action seule de la lumière. Ce fait m'a conduit au nouveau mode d'impression photographique que je vais décrire.

Je fais séparément deux dissolutions, l'une de 22 grammes de perchlorure de fer dans 100 grammes d'eau, l'autre de 10 grammes d'acide tartrique également dans 100 grammes d'eau; je mélange ces liquides à volumes égaux au fur et à mesure de l'emploi. Sur une surface de verre dépoli et

doucie, et parfaitement nettoyée, ou bien sur glace ordinaire, mais préalablement recouverte de collodion en couche mince, ou de gélatine, d'albumine, ou d'une résine; je verse le mélange précité; après avoir étendu et fait égoutter l'excès du liquide, je laisse sécher dans l'obscurité en posant la plaque sur champ, ou horizontalement, ou bien encore en l'exposant à un feu doux; j'emploie l'un ou l'autre de ces modes de dessiccation, selon l'épaisseur de la préparation qui doit recouvrir le verre et le genre de reproduction que l'on veut faire. La plaque ainsi préparée peut être conservée très-longtemps avant d'être employée; lorsque la couche est parfaitement sèche, je l'impressionne à travers un cliché négatif du dessin à reproduire; le temps d'exposition au soleil est de cinq à dix minutes, il varie selon la saison et l'intensité du négatif. Au sortir de la presse, le dessin est à peine visible sur la plaque de verre, mais il le devient bientôt par la buée d'humidité qui se produit seulement sur les parties impressionnées. Cette couche humide me permet de faire adhérer des poudres quelconques partout où elle existe, et le dessin apparaît graduellement sous un pinceau chargé des couleurs sèches; lorsqu'on le juge assez intense, on arrête cette opération. L'épreuve peut être conservée ainsi, elle est inaltérable; mais il vaut mieux la laver avec de l'alcool acidulé, puis à l'eau pour enlever les parties de la préparation non modifiées par la lumière, et qui sont presque insolubles dans l'eau pure, sécher la plaque et vernir sa surface: on obtient ainsi un dessin pour être vu par transparence. Si l'on désire obtenir une peinture sur verre ou sur porcelaine, on se sert d'oxydes métalliques ou d'émaux en poudre pour développer le dessin, et l'on soumet la plaque, dans un moufle, à une chaleur suffisante pour liquéfier le fondant ou l'émail.

Lorsqu'il ne s'agit que d'obtenir une épreuve photographique sur papier, je développe le dessin au moyen de

poudres de charbon ou d'autres couleurs insolubles dans l'eau, je verse sur la surface de verre portant l'image une couche de collodion normal, je lave à l'eau acidulée pour enlever l'excès de préparation et détruire l'adhérence du collodion à la plaque, et j'enlève cette couche au moyen d'un papier gélatiné, qu'on laisse sécher spontanément; il ne reste ensuite aucune trace du dessin sur la surface du verre. Je gomme ou vernis cette image reportée sur papier, et je colle cette épreuve sur carton.

J'ai également remarqué que cette couche sensible de perchlorure de fer et d'acide tartrique avait la propriété de retenir les corps gras, les encres d'impression par exemple, seulement aux endroits qui n'ont pas reçu l'action de la lumière; j'ai appliqué cette propriété à un nouveau moyen d'impression à l'encre grasse et de gravure chimique.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES SUR LES FIGURES D'ÉQUILIBRE D'UNE MASSE LIQUIDE SANS PESANTEUR;

PAR M. J. PLATEAU.

CINQUIÈME SÉRIE (1).

Nouveau procédé pour la réalisation des figures d'équilibre. — Pression exercée par une lame liquide sphérique sur l'air qu'elle contient. — Recherche d'une limite très-petite au-dessous de laquelle se trouve, dans un liquide particulier, la valeur du rayon d'activité sensible de l'attraction moléculaire.

Dans la deuxième et dans la quatrième série de ce travail, j'ai appliqué mon procédé de l'immersion d'une masse

(1) *Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, t. XXXIII.

Voir, pour les précédentes recherches, ces *Annales*, 3e série, t. XXX, p. 203; t. L, p. 97; t. LIII, p. 26.

d'huile dans un mélange d'eau et d'alcool à la réalisation d'une partie des figures d'équilibre qui appartiennent à une masse liquide supposée sans pesanteur et à l'état de repos. Ce procédé, si simple en principe, présente dans la pratique certaines difficultés, et il faut quelque habitude pour arriver à des résultats parfaitement réguliers. Dans la série actuelle, j'indique un procédé tout différent, bien plus simple et plus commode, et complétement exempt des inconvénients du premier; j'expose ensuite une partie des nombreuses conséquences que m'a fournies l'emploi du nouveau procédé et les principes théoriques sur lesquels il repose.

Je fais d'abord remarquer que l'huile immergée dans le mélange alcoolique se convertit aisément en lames minces; je montre, par exemple, qu'avec une suite de précautions que je décris, on peut obtenir, au sein du mélange en question, une bulle creuse d'huile de plus de 12 centimètres de diamètre, en la gonflant avec ce même mélange alcoolique, comme on obtient, dans l'air, une bulle de savon en la gonflant avec de l'air.

Je rappelle, à l'occasion de ces lames d'huile, que, dans l'expérience de ma première série où se forme un anneau d'huile, cet anneau demeure d'abord uni à l'appareil central par une lame mince, et je pars de là pour montrer une fois de plus la non-légitimité de toute déduction tirée de cette expérience en faveur d'une hypothèse cosmogonique.

Après avoir établi ainsi la facilité de la réalisation de lames liquides soustraites à l'action de la pesanteur, je démontre que les figures d'équilibre qui conviennent aux lames liquides sans pesanteur sont identiquement les mêmes que celles des masses liquides pleines et également dépourvues de pesanteur. On peut, du reste, sans recourir à l'analyse mathématique, se rendre suffisamment raison de cette identité. Rappelons, pour cela, un principe sur lequel j'ai insisté plusieurs fois dans les séries précédentes : Lors-

qu'une surface satisfait à la condition générale de l'équilibre, il est indifférent que le liquide soit situé d'un côté ou de l'autre de cette surface; en d'autres termes, à toute figure d'équilibre en relief correspond une figure d'équilibre identique, mais en creux. Or les deux faces d'une lame liquide pouvant, à cause de la minceur de celle-ci, être considérées comme étant deux surfaces identiques, l'une en relief, l'autre en creux par rapport au liquide qui forme la lame, il résulte du principe en question, que si l'une de ces deux faces constitue une surface d'équilibre, il en est de même de l'autre face, et qu'ainsi l'équilibre existe pour la lame entière.

Maintenant supposons qu'on puisse former, dans l'air, des lames liquides sans pesanteur; ces lames prendront nécessairement les mêmes figures que les lames d'huile formées dans le mélange alcoolique; or les lames liquides que l'on réalise dans l'air, les lames d'eau de savon, par exemple, sont si ténues, que l'action de la pesanteur peut en général y être regardée comme insensible à l'égard de celle des forces moléculaires; nous devons donc obtenir dans l'air, avec des lames d'eau de savon ou d'un liquide analogue, les mêmes figures d'équilibre qu'avec des lames d'huile dans le mélange alcoolique, et conséquemment, d'après ce que j'ai dit plus haut, les figures qui conviendraient à une masse liquide pleine et dépourvue de pesanteur. C'est en cela que consiste le procédé que j'ai annoncé.

Ainsi nous arrivons à cette curieuse conséquence, qu'avec un liquide soumis à l'action de la pesanteur et en repos, on peut réaliser sur une grande échelle toutes les formes d'équilibre qui conviendraient à une masse liquide sans pesanteur et également en repos.

Les bulles de savon offrent un premier exemple de l'emploi du procédé dont il s'agit : isolées dans l'air, elles sont sphériques, comme le serait une masse liquide pleine, sans pesanteur et libre de toute adhérence.

Mais les lames que l'on obtient avec une simple dissolution de savon n'ont qu'une existence très-courte, à moins qu'elles ne soient enfermées dans un vase : une bulle de savon de 1 décimètre de diamètre, formée à l'air libre d'une chambre, se conserve rarement deux minutes; il était donc important de chercher quelque liquide meilleur, et j'ai été assez heureux pour en découvrir un qui fournit, à l'air libre, tout en conservant sa nature liquide, des lames d'une persistance remarquable. Ce liquide se forme en mélangeant, dans des proportions convenables, de la glycérine, de l'eau et du savon. On se procure aisément, et sans trop de frais, une glycérine qui paraît très-pure et très-concentrée, en la faisant venir de Londres, où on la trouve, par exemple, chez M Bolton, 146, Holborn Bars. J'indique dans une Note, à la fin du Mémoire, les moyens propres à obtenir d'assez bons résultats avec les glycérines ordinaires du commerce.

Pour préparer le mélange, il faut opérer en été, et lorsque la température extérieure est au moins de 19° centigrades. On dissout, à une douce chaleur, 1 partie, en poids, de savon de Marseille, préalablement taillé en minces copeaux, dans 40 parties d'eau distillée, et, quand la dissolution est refroidie, on la filtre. Cela fait, on mêle soigneusement, dans un flacon, par une agitation forte et prolongée, 2 volumes de glycérine avec 3 volumes de la dissolution ci-dessus, puis on laisse reposer; le mélange, limpide au moment de sa formation, commence, après quelques heures, à se troubler : il s'y produit un léger précipité blanc, qui monte avec une extrême lenteur, et, après plusieurs jours, forme une couche nettement séparée à la partie supérieure du liquide; on recueille alors la portion limpide au moyen d'un siphon qui s'amorce par un tube latéral, et la préparation est terminée.

Le liquide ainsi obtenu, et que je nomme *liquide glycérique*, donne des lames d'une très-grande persistance : par

exemple, si l'on gonfle avec ce liquide, au moyen d'une pipe commune de terre, une bulle de 1 décimètre de diamètre, et qu'on la dépose, à l'air libre de l'appartement, sur un anneau en fil de fer de 4 centimètres de diamètre préalablement mouillé du même liquide, cette bulle, lorsqu'elle est dans un complet repos, se maintient trois heures entières.

Le liquide glycérique se conserve pendant un an environ, puis il se décompose rapidement; je n'ai pas observé alors de dégagement gazeux; cependant, comme le liquide est de nature organique, il ne serait pas invraisemblable que la chose se produisît quelquefois, et l'on agira prudemment, pour éviter une explosion possible du flacon, en ne fermant celui-ci qu'avec un bouchon de liége qui ne serre pas trop fort.

De même que les lames d'eau de savon durent beaucoup plus longtemps en vase clos qu'à l'air libre, la persistance des lames de liquide glycérique, persistance déjà si grande à l'air libre, devient bien plus considérable encore quand ces lames sont enfermées dans l'intérieur d'un vase, surtout si l'on emploie certaines précautions; on en verra un exemple plus loin.

Ainsi en possession d'un liquide fournissant aisément de grandes lames bien durables, je l'emploie à réaliser sous la forme laminaire toutes les figures d'équilibre de révolution. Pour ne pas donner trop de longueur à cette analyse, je me bornerai ici à décrire succinctement la réalisation du cylindre.

Il faut avoir, pour cela, un système de deux anneaux en fil de fer, de 7 centimètres de diamètre, semblables à ceux qui m'ont servi dans les séries précédentes, c'est-à-dire que l'anneau inférieur a trois petits pieds, et que l'anneau supérieur est soutenu par une fourche fixée aux deux extrémités d'un diamètre; la queue de cette fourche s'attache à un support disposé de manière que l'on puisse élever ou abais-

ser l'anneau par un mouvement doux. Le premier anneau étant posé par ses pieds sur une table, le second étant soutenu à une hauteur convenable au-dessus de lui, et tous deux étant bien mouillés de liquide glycérique, on gonfle une bulle de 10 centimètres environ de diamètre, on la dépose sur l'anneau inférieur, et on enlève la pipe; puis on abaisse l'anneau supérieur jusqu'à ce qu'il vienne toucher la bulle, qui s'y attache aussitôt; enfin on remonte graduellement cet anneau, et la bulle qui, ainsi verticalement étirée, perd de plus en plus sa courbure méridienne latérale, se convertit, pour un certain écartement des anneaux, en un cylindre parfaitement régulier, présentant des bases convexes comme les cylindres d'huile pleins.

On peut donner à la bulle un diamètre un peu plus grand; mais quand il est trop considérable, on n'arrive plus à la forme cylindrique, soit parce que le cylindre qu'on voudrait obtenir dépasse sa limite de stabilité (1), soit parce que, s'il est encore en deçà de cette limite, il commence à en approcher : dans ce dernier cas, en effet, les forces figuratrices devenant très-peu intenses, le faible poids de la lame exerce une influence sensible, et la figure se montre plus ou moins renflée dans sa moitié inférieure et étranglée dans sa moitié supérieure. Le cylindre le plus élevé que l'on puisse réaliser d'une manière régulière avec les anneaux indiqués, a une hauteur de 17 centimètres environ.

Disons ici que, pour la réussite complète des expériences de ce genre, les anneaux doivent avoir subi une petite préparation : il faut, quand ils sortent des mains de l'ouvrier, en oxyder légèrement la surface, en les tenant plongés pendant deux minutes dans de l'acide nitrique étendu de quatre fois son volume d'eau; on les lave ensuite dans de l'eau pure.

On trouvera dans le Mémoire comment on réalise, de

---

(1) Voir l'analyse de la deuxième série, t. XXX de ces *Annales*, p. 203.

même à l'état laminaire, les autres figures d'équilibre de révolution, savoir celles auxquelles j'ai donné (1) les noms de *caténoïde*, d'*onduloïde* et de *nodoïde*.

Ces expériences sont fort curieuses; il y a un charme particulier à contempler ces légères figures presque réduites à des surfaces mathématiques, qui se montrent parées des plus brillantes couleurs, et qui, malgré leur extrême fragilité, persistent pendant si longtemps. Ces mêmes expériences s'exécutent promptement et de la manière la plus commode.

Je passe ensuite à une autre application de mon nouveau procédé. On se procure une collection de charpentes en fil de fer, dont chacune représente l'ensemble des arêtes d'un polyèdre, par exemple d'un cube, d'un octaèdre régulier, d'un prisme droit à base triangulaire, pentagonale, etc. Chacune de ces charpentes est portée, comme l'anneau supérieur de l'expérience ci-dessus, par une fourche fixée à deux de ses arêtes; enfin toutes doivent être aussi oxydées par de l'acide nitrique affaibli. Pour donner une idée des dimensions les plus convenables de ces appareils, je dirai que les arêtes de ma charpente cubique ont 7 centimètres de longueur, et que les fils de fer qui les forment ont un peu moins de 1 millimètre d'épaisseur. J'ai déjà employé de semblables charpentes dans les expériences de ma deuxième série, pour la réalisation des polyèdres liquides.

Si l'on plonge complétement une de ces charpentes, à l'exception de la partie supérieure de la fourche, dans le liquide glycérique, puis qu'on la retire, on comprend que l'adhérence de ce liquide aux arêtes solides déterminera la formation d'un ensemble de lames occupant l'intérieur de la charpente, et c'est ce qui a lieu en effet; mais, chose bien remarquable, la disposition de ces lames ne dépend nullement des caprices du hasard; elle est, au contraire, par-

(1) Voir l'analyse de la quatrième série, t. LIII, p. 26.

faitement régulière et parfaitement déterminée pour chaque charpente. Dans la charpente cubique, par exemple, on obtient invariablement l'assemblage de douze lames partant respectivement des douze arêtes solides, et aboutissant toutes à une treizième lame beaucoup plus petite, de forme quadrangulaire, et occupant le milieu du système.

Les systèmes laminaires ainsi développés dans les charpentes polyédriques ont excité l'admiration de toutes les personnes à qui je les ai fait voir : ils sont d'une régularité parfaite, les arêtes liquides qui unissent entre elles les lames dont ils se composent ont une finesse extrême, et ces lames étalent après quelque temps les plus riches couleurs; enfin la disposition de ces mêmes lames est régie par des lois simples et uniformes, que j'examinerai au point de vue théorique dans la série suivante, et dont voici les deux principales :

1° A une même arête liquide n'aboutissent jamais que trois lames, et celles-ci font entre elles des angles égaux.

2° Quand plusieurs arêtes liquides aboutissent à un même point dans l'intérieur du système, ces arêtes sont toujours au nombre de quatre, et forment entre elles, au point dont il s'agit, des angles égaux.

J'avais déjà formé, par un moyen tout différent, ces systèmes laminaires avec de l'huile au sein du liquide alcoolique, ainsi qu'on peut le voir dans ma deuxième série; mais ils sont alors bien moins parfaits et bien moins faciles à réaliser.

J'aborde, après cela, un autre sujet. Il est bien connu qu'une bulle de savon exerce une pression sur l'air qu'elle emprisonne. M. Henry, dans une communication verbale faite en 1844 à la Société Américaine, a décrit des expériences au moyen desquelles il a mesuré cette pression par la hauteur de la colonne d'eau à laquelle elle fait équilibre; mais je ne crois pas que ses nombres aient été publiés. J'envisage la question d'une manière générale au point de vue

théorique, et j'arrive au résultat suivant : En désignant par ρ la densité du liquide dont la lame est formée, par h la hauteur à laquelle ce même liquide s'élève dans un tube capillaire de 1 millimètre de diamètre intérieur, par d le diamètre de la bulle, et enfin par p la pression que cette bulle exerce, ou, plus exactement, la hauteur de la colonne d'eau qui lui ferait équilibre, cette pression est exprimée par la formule

$$p = \frac{2h\rho}{d}.$$

Le produit $h\rho$ est, on le démontre aisément, proportionnel à la cohésion du liquide ; la pression exercée par une bulle sur l'air intérieur est donc en raison directe de la cohésion du liquide et en raison inverse du diamètre de la bulle.

Je vérifie ma formule par l'expérience à l'égard du liquide glycérique. Mon appareil, qui n'est que celui de M. Henry légèrement modifié, permet de gonfler une bulle à l'orifice d'un petit entonnoir renversé communiquant avec un manomètre à eau. On mesurait la différence de niveau dans les deux branches de celui-ci au moyen d'un cathétomètre, et ce dernier instrument servait aussi à la mesure des diamètres des bulles ; on le couchait pour cela horizontalement, en le posant sur des supports convenables.

La formule donne

$$pd = 2h\rho,$$

ce qui montre que le produit de la pression par le diamètre doit être constant pour un même liquide et à une même température, puisque, dans ces conditions, h et ρ ne varient pas ; c'est cette constance que j'ai d'abord cherché à vérifier. Les mesures ont été prises sur dix bulles, dont la plus petite avait un diamètre de $7^{mm},55$ et la plus grosse un dia-

mètre de $48^{mm},10$, et conséquemment entre des limites qui étaient entre elles à peu près comme 1 à 6; la température est demeurée comprise entre 18°,5 et 20°.

La moyenne des dix valeurs obtenues pour le produit pd est 22,75. Sauf dans celles relatives aux deux plus grands diamètres, les écarts d'avec cette moyenne générale sont partout peu notables, et, si l'on range les résultats d'après l'ordre croissant des diamètres, on reconnaît que ces petits écarts sont irrégulièrement distribués. Les deux valeurs qui font exception sont 20,57 et 26,45, et l'on voit que la première est au-dessous de la moyenne, tandis que la seconde est au-dessus. Les huit autres valeurs présentant un accord remarquable, j'ai cru pouvoir rejeter, comme entachées d'erreurs accidentelles, les deux que je viens de mentionner, et prendre, pour valeur du produit pd à l'égard du liquide glycérique, la moyenne des huit valeurs concordantes, moyenne qui est 22,56.

Restait à comparer la valeur du produit pd ainsi déduite de l'expérience avec celle que donne notre formule, et, pour cela, il fallait déterminer, à la température des expériences précédentes, la densité ρ et la hauteur h relatives au liquide glycérique. C'est ce que j'ai fait, en employant toutes les précautions connues, et j'ai trouvé $\rho = 1,1065$, et $h = 10^{mm},018$. On a conséquemment $2h\rho = 22,17$, nombre qui s'éloigne bien peu de 22,56, que m'avait donné l'expérience, et l'accord paraîtra plus satisfaisant encore si l'on considère que ces deux nombres sont respectivement déduits d'éléments tout à faits différents. La formule

$$p = \frac{2h\rho}{d}$$

peut donc être regardée comme nettement vérifiée par l'expérience.

L'exactitude de cette formule suppose cependant que la lame qui constitue la bulle n'a pas, en tous ses points, des

épaisseurs moindres que le double du rayon d'activité sensible de l'attraction moléculaire. En effet, la pression exercée sur l'air intérieur est la somme des actions dues séparément aux courbures des deux faces de la lame; et, d'autre part, on sait que, dans le cas d'une masse liquide pleine, la pression capillaire du liquide sur lui-même émane de tous les points d'une couche superficielle ayant pour épaisseur le rayon d'activité en question; si donc, en tous ses points, la lame a des épaisseurs inférieures au double de ce même rayon, les couches superficielles de ses deux faces n'ont plus leur épaisseur complète, et le nombre des molécules comprises dans chacune de ces couches étant ainsi amoindri, ces mêmes couches doivent nécessairement exercer des actions moins fortes; conséquemment la somme de celles-ci, c'est-à-dire la pression sur l'air intérieur, doit être plus petite que ne l'indique la formule.

Je déduis de là une méthode propre à conduire à une valeur approchée du rayon d'activité dont il s'agit, ou, du moins, à une limite extrêmement petite au-dessous de laquelle se trouve ce rayon. Si, après avoir gonflé une petite bulle à l'orifice de l'entonnoir de mon appareil, on fait en sorte qu'elle soit enfermée dans un petit bocal en verre, elle manifeste toujours un phénomène remarquable; lorsque, après quelque temps, on l'observe en plaçant l'œil à la hauteur de son centre, on voit un large espace sensiblement circulaire coloré d'une teinte uniforme et entouré d'anneaux concentriques étroits présentant d'autres couleurs; on doit en conclure qu'arrivée à ce point, la lame a une épaisseur sensiblement uniforme dans toute l'étendue de la bulle, sauf, bien entendu, à la partie tout à fait inférieure, où il y a toujours une petite accumulation de liquide; les couleurs des anneaux qui entourent l'espace central sont évidemment dues à l'obliquité de la vision. Ce fait d'une épaisseur uniforme avait déjà été remarqué par Newton, mais seulement comme accidentel, sur les bulles hémisphé-

riques d'eau de savon. A partir du moment où la bulle a pris cet aspect, elle le conserve jusqu'à ce qu'elle éclate; seulement les teintes respectives de l'espace central et des anneaux varient progressivement, en remontant dans la succession des couleurs des anneaux de Newton, d'où il suit que la lame continue à s'amincir, mais également partout, en exceptant toujours la petite portion la plus basse.

Or, après que la lame a acquis une minceur uniforme, si la pression exercée sur l'air intérieur éprouvait une diminution, celle-ci serait accusée par le manomètre, et on la verrait progresser d'une manière continue au fur et à mesure de l'atténuation ultérieure de la lame. Dans ce cas, l'épaisseur qu'avait la lame quand la diminution de pression a commencé, se déterminerait au moyen de la teinte que présentait en ce moment l'espace central, et la moitié de cette épaisseur serait la valeur du rayon d'activité sensible de l'attraction moléculaire. Si, au contraire, la pression demeure constante jusqu'à la disparition de la bulle, on conclura de la teinte de l'espace central l'épaisseur finale de la lame, et la moitié de cette épaisseur constituera, du moins, une limite très-minime au-dessous de laquelle se trouve le rayon dont il s'agit.

J'ai essayé l'application de cette méthode. Au moyen d'une suite de précautions que j'indique dans le Mémoire, une bulle de 2 centimètres de diamètre gonflée à l'orifice du petit entonnoir et protégée par le bocal en verre, a persisté près de trois jours, et, lorsqu'elle a éclaté, elle était parvenue au passage du jaune au blanc du premier ordre. Les niveaux de l'eau dans le manomètre ont éprouvé, pendant cette durée, de petites oscillations, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, mais dont la dernière était dans le sens d'une augmentation de pression. Pour des raisons que j'expose dans le Mémoire, ces petites oscillations ne peuvent être attribuées, du moins entièrement, aux variations de la température, et j'ai cru pouvoir admettre que la

diminution progressive d'épaisseur de la lame n'avait amené aucun décroissement dans la pression; l'épaisseur finale était donc encore bien probablement supérieure au double du rayon de l'attraction moléculaire.

Calculant l'épaisseur finale de la lame au moyen des nombres donnés par Newton et de l'indice de réfraction du liquide glycérique, indice dont la valeur, préalablement déterminée, était 1,377, j'ai trouvé, pour l'épaisseur en question, $\frac{1}{8811}$ de millimètre. La moitié de cette quantité, ou $\frac{1}{17622}$ de millimètre, constitue donc la limite fournie par mon expérience; mais, pour me placer plutôt au delà, j'adopte $\frac{1}{17000}$.

J'arrive ainsi à cette conclusion très-probable que, dans le liquide glycérique, le rayon d'activité sensible de l'attraction moléculaire est moindre que $\frac{1}{17000}$ de millimètre.

Je me propose de continuer cette recherche, pour tâcher d'arriver jusqu'au noir et pour éclairer la question des variations du manomètre.

NOTICE SUR LE ROUGE D'ANILINE;

PAR M. E. KOPP.

Le rouge brut d'aniline fut préparé d'après le procédé de MM. Lauth et Depoully, en faisant réagir l'acide nitrique sur un léger excès d'aniline.

La méthode la plus simple et la plus facile pour en extraire une matière colorante pure paraît être la suivante : On ajoute au rouge brut un peu de carbonate de soude, pour neutraliser l'excès d'acide qu'il pourrait contenir; on le mélange ensuite avec au moins dix fois son poids de quartz sec grossièrement pulvérisé et purifié par un traitement préalable à l'acide chlorhydrique bouillant, suivi d'un lavage à l'eau

pure et de la dessiccation à 100°. Le mélange est traité par une solution aqueuse bouillante d'un sel neutre à base alcaline, tel que chlorure de sodium, sel ammoniac, etc. On filtre bouillant, et par le refroidissement la matière colorante, déjà passablement pure, se dépose en quantité assez notable; quelquefois ce dépôt affecte l'aspect cristallin, et nous avons même cru pouvoir y reconnaître au microscope des octaèdres.

Le dépôt, lavé avec de l'eau très-froide, est dissous ensuite à chaud dans l'alcool faible; on filtre et on évapore au bain-marie; le produit ainsi obtenu, séché à 120°, est d'un vert très-brillant, même en poudre assez fine; il se dissout facilement dans l'eau bouillante, l'alcool, l'esprit-de-bois, les acides et alcalis dilués. Il teint avec une grande facilité et en couleurs très-pures et très-riches la soie et la laine. La nuance est rouge carminée avec un léger reflet violacé : la matière colorante se combine en proportions définies avec le tannin.

0gr,304 ont fourni 0,752 d'acide carbonique et 0,172 d'eau,

correspondant à

Carbone......	67,47 pour 100
Hydrogène....	6,28

0gr,358 ont fourni 0,900 d'acide carbonique et 0,210 d'eau,

correspondant à

Carbone......	66,69
Hydrogène....	6,34

0gr,207 ont donné 30cc d'azote à 12° et 750 millimètres barométriques,

correspondant à

Azote.........	17,15 pour 100

Cette même matière ayant été dissoute dans l'alcool concentré, précipitée par l'éther, redissoute dans l'alcool, évaporée au bain-marie et séchée à 150°, a de nouveau été analysée :

$0^{gr},288$ ont fourni 0,709 d'acide carbonique et 0,169 d'eau,

correspondant à

Carbone......	67,13 pour 100
Hydrogène....	6,52

$0^{gr},252$ ont fourni 0,619 d'acide carbonique et 0,143 d'eau,

correspondant à

Carbone......	67,00
Hydrogène....	6,31

$0^{gr},270$ ont donné 43^{cc} d'azote à 13° et 743 millimètres barométriques,

correspondant à

Azote.........	17,34 pour 100

Enfin la même matière, mais provenant d'une autre préparation, fut lavée à plusieurs reprises par le sulfure de carbone, séchée, redissoute dans l'alcool faible, évaporée à siccité et desséchée à 120°.

$0^{gr},210$ ont fourni 0,514 d'acide carbonique et 0,118 d'eau,

correspondant à

Carbone......	66,66 pour 100
Hydrogène....	6,24

$0^{gr},199$ ont fourni 0,486 d'acide carbonique et 0,115 d'eau,

correspondant à

Carbone......	66,58
Hydrogène....	6,32

5° et 728 millimètres ba-

, 12 pour 100

rmule

O⁴,

.....	66,66
......	6,17
......	17,18
......	9,89
	100,0

enu par l'action des nitrates mé-
ibles sur l'aniline, traité de la
ine matière colorante rouge pure
n. M. Th. Schneider, en analysant
btenu des nombres extrêmement
puisqu'ils l'avaient conduit à la for-

$C^{38}H^{20}N^4O^4$,

e..........	67,86
gène........	5,95
....	16,67
ne....... ..	9,52
	100,00

ences entre nos résultats peuvent pro-

venir ou bien de ce que M. Schneider n'était pas parvenu à éliminer complétement la matière violacée (qui accompagne le rouge) et qui n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool faible, ou plutôt de ce qu'il existe dans le rouge brut, préparé par l'action de l'acide nitrique et de certains nitrates sur l'aniline, une seconde matière colorante rouge, plus carbonée (renfermant de 70 à 71 pour 100 de carbone), mais qu'il a été impossible d'isoler et de purifier suffisamment pour en faire l'analyse exacte.

L'existence de cette seconde matière colorante rouge (dont la proportion n'est cependant pas très-forte, comparativement à $C^{36}H^{20}N^{4}O^{4}$) peut être constatée de la manière suivante :

On épuise le rouge brut par de l'eau chaude jusqu'à ce que les solutions ne soient plus guère chargées de matière colorante ; en ajoutant maintenant à l'eau chaude une petite quantité d'acide chlorhydrique, on obtient des solutions qui sont de nouveau plus riches en matière colorante, mais cette dernière présente maintenant une nuance violacée beaucoup plus prononcée.

Le composé $C^{38}H^{20}N^{4}O^{4}$ ne paraît point former avec l'acide chlorhydrique des combinaisons bien stables et bien définies, puisque la matière perd de l'acide chlorhydrique à mesure que la température devient plus élevée.

En ajoutant à un poids donné de rouge pur un excès d'acide et séchant à différentes températures, on a obtenu dans deux séries d'expériences les résultats suivants :

	à 100°.	à 146°.	à 155°.
1° Rouge sec.......	79,84	86,37	87,97
HCl.	20,16	13,63	12,03
	100,00	100,00	100,00

	à 100°.	à 140°.	à 160°.
2° Rouge sec........	81,35	86,26	89,55
H Cl.............	18,65	13,74	10,45
	100,00	100,00	100,00

L'hydrochlorate du composé

$C^{38}H^{20}N^{4}O^{4}$

exige

Base sèche.......	89,89
H Cl............	10,11
	100,00

Le bihydrochrlorate renfermerait

Base sèche......	81,64
H Cl...........	18,36
	100,00

La préparation du chloroplatinate a donné lieu aux observations suivantes :

Le rouge pur fut dissous dans un léger excès d'acide hydrochlorique, et la solution moyennement concentrée fut additionnée de solution de chlorure platinique, renfermant sur 100 centimètres cubes 10 grammes de platine.

Le sel double fut formé dans les deux circonstances suivantes :

(*a*) En versant un excès de chlorure de platine dans l'hydrochlorate de rouge d'aniline;

(*b*) En versant le chlorure de platine dans un excès d'hydrochlorate de rouge d'aniline.

Dans les deux cas on obtient un précipité brun foncé un peu jaunâtre, pulvérulent, sans apparence cristalline. Ces

précipités furent recueillis séparément, lavés avec de l'eau très-froide et séchés à 100°.

Ils se dissolvaient en grande partie dans l'alcool et dans l'acide acétique avec une nuance rouge-violacée.

Les eaux mères des deux précipités furent réunies, et on sépara par filtration le nouveau précipité, qu'on ajouta à (*a*), ayant constaté qu'il y avait encore dans la liqueur un léger excès de platine.

Les eaux mères évaporées à 50°-60° donnèrent naissance à des paillettes cristallines d'un éclat métallique foncé noirâtre, presque insolubles dans l'eau, et qui, partiellement solubles dans l'alcool et l'acide acétique, donnèrent des solutions du rouge très-violacé.

En évaporant davantage, il se forma un nouveau dépôt platinifère, mais peu à peu la liqueur devint jaune et toute la matière colorante rouge et violette se trouva détruite.

Il semble résulter, de cette expérience, que le chlorure de platine exerce une action altérante et oxydante sur le rouge d'aniline, qu'il transforme d'abord en violet et qu'il détruit finalement.

La calcination des chloroplatinates (*a*), (*b*) et (*c*) donna pour résidu :

	(*a*).	(*b*).	(*c*).
Platine.......	19,33 p. 100	20,00 p. 100	28,41 p. 100
Équivalents...	511,6	494,7	348,2

La formule

$$C^{36}H^{20}N^{4}O^{4},\ HCl + Cl^{2}Pt$$

donne pour l'équivalent du chloroplatinate 530,3.

La formule de M. Béchamp

$$C^{24}H^{10}N^{2}O^{2},\ HCl + Cl^{2}Pt$$

exigerait 404,4.



La formule brute

$$C^{36}H^{20}N^{4}O^{4}$$

peut être décomposée en la formule rationnelle

$$C^{36}H^{20}(NO^{4})N^{3},$$

ou bien,

$$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^{5})^{3}\\ H^{3}\\ H^{2}(NO^{4})\end{matrix}\right\}N^{3}.$$

La matière colorante rouge pure appartiendrait donc à la classe des *triamines* et serait la *trianiline mononitrée*

L'expérience suivante vient à l'appui de cette manière de voir.

On prépare de l'acide nitrique fumant le plus concentré possible, en distillant du nitrate fondu avec le double de son poids d'acide sulfurique bouilli. L'acide fumant étant versé dans une capsule en platine, placée dans un bon mélange réfrigérant de neige et de sel marin en poudre fine et étant par conséquent refroidi à — 18°, on y fait tomber goutte à goutte et en remuant constamment de l'aniline anhydre. On observe alors que chaque goutte d'aniline se dissout immédiatement dans l'acide nitrique fumant, et le colore en rouge cramoisi très-riche et très-foncé. Lorsque la quantité d'aniline commence à dépasser le tiers du poids de l'acide nitrique, le mélange commence à s'épaissir; bientôt il devient demi-solide; on enlève alors la capsule du bain réfrigérant, on continue d'ajouter l'aniline graduellement jusqu'à ce que l'acide nitrique soit saturé; on élève peu à peu la température jusqu'à 140 à 150°, et l'on obtient ainsi, en rentrant dans le procédé de MM. Lauth et Depoully, un rouge aniline brut, très-riche en matière colorante rouge.

Cette dernière s'était donc formée dans les conditions les plus favorables à la production d'un corps nitré.

Du reste, les déflagrations et combustions spontanées observées dans la préparation du rouge d'aniline par l'acide nitrique, lorsqu'on chauffe un peu trop brusquement, et la destruction de la couleur rouge par l'action des corps réducteurs, parlent également en faveur de la formule rationnelle citée.

L'existence de la trianiline nitrée est une présomption en faveur de l'existence des trianilines chlorées, bromées, iodées, qui toutes constitueraient des matières colorantes rouges.

L'hydrogène pouvant également être remplacé par le méthyle, l'amyle, le phényle, etc., on peut prévoir l'existence d'une série très-nombreuse de composés appartenant tous au même type, et qui tous peuvent constituer des matières colorantes, soit rouges, soit violettes, soit bleues.

Il se pourrait même que la trianiline

$$C^{36} H^{21} N^3 = 3 (C^{12} H^7 N)$$

(confirmant ainsi l'hypothèse de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat) fût enfin un composé coloré; mais des essais faits dans cette direction ne nous ont donné jusqu'ici aucun résultat favorable.

SUR LES COMBINAISONS ÉTHYLIQUES DES BROMURES DE BISMUTH, D'ANTIMOINE ET D'ARSENIC;

PAR M. J. NICKLÈS.

Le bromure d'antimoine et celui d'arsenic se dissolvent dans l'éther anhydre et donnent lieu à deux couches de li-

quide dont l'inférieure, plus visqueuse, représente une combinaison de bromure et d'éther. Le bromure de bismuth ne s'unit pas dans ces conditions; pour qu'il forme une combinaison pareille, il faut recourir soit à la pression, soit à l'action indirecte. Voici quelques détails sur ces composés.

Caractères généraux.—Insolubles ou peu solubles dans l'éther et le sulfure de carbone, solubles dans l'alcool et se décomposant avec l'eau en donnant lieu à de l'alcool et à un oxybromure, ils se décomposent aussi sous l'influence de la chaleur et même à la température ordinaire, lorsqu'ils sont abandonnés sous une cloche sur l'acide sulfurique; le résidu est du bromure plus ou moins pur.

Ils décomposent les carbonates avec effervescence, sont précipités par le gaz sulfhydrique même sec, absorbent l'ammoniaque soit gazeuse, soit en dissolution dans l'alcool absolu, et donnent lieu à du bromure ammoniacal amorphe et exempt de matière organique.

Éther bromo-bismuthique. — Chauffé en vase clos à 100° centigrades avec de l'éther anhydre, le bromure de bismuth, Br^3Bi, se dissout et forme deux couches dont l'inférieure est colorée; c'est l'éther cherché. On l'obtient encore en agitant de l'éther sulfurique avec du brome et du bismuth en poudre.

Ces deux couches peuvent ne pas se produire quand l'éther renferme de l'alcool, de même qu'elles disparaissent en présence de ce liquide.

Traitée à part par du brome et du bismuth en poudre, la couche supérieure devient à son tour huileuse, et susceptible dès lors de se mêler en toute proportion avec la couche inférieure avec laquelle elle s'est complétement identifiée.

Dans le vide, cette couche huileuse perd promptement l'excédant d'éther qu'elle renferme et cristallise en beaux prismes rhomboïdaux contenant 2 équivalents d'éther

pour 1 de bromure; très-déliquescents, ces prismes se liquéfient en peu de minutes à l'air : de là sans doute les 4 équivalents d'eau que l'analyse y a révélés.

2gr,123 ont donné :

$$CO^2 = 0,66 = 0,180\ C = 8,47 \text{ pour } 100$$
$$HO = 0,490 = 0,054\ H = 2,54 \text{ pour } 100$$

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$Br^3Bi + 2(C^4H^5O) + 4HO\ (1).$$

En effet :

	Calculé.		Trouvé.
Br^3Bi.....	450		
C^8.....	48	8,57	8,47
H^{14}....	14	2,50	2,54
O^6.....	48		
	560		

Ce composé éthéré n'est pas volatil, il se décompose par la chaleur et donne lieu à de l'acide bromhydrique, de l'éther bromhydrique, de l'éther, un peu d'alcool et à un résidu jaune de bromure de bismuth contenant un peu d'oxyde; c'est sur cette propriété que nous avons fondé, il y a deux ans (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, avril 1859), un moyen de préparer ce bromure.

Pareille décomposition s'opère spontanément à la longue : abandonné à l'air, en été, cet éther se dessèche petit à petit

(1) Ce composé avait séjourné pendant plus d'un an dans un flacon de collection lorsqu'on a entrepris l'analyse.



et se transforme en une masse jaune, ambrée, de bromure de bismuth recouvert d'écaille d'oxybromure.

Ce composé absorbe le gaz ammoniac, comme nous l'avons dit; le précipité qui en résulte se décompose à chaud en un sublimé blanc de bromure d'ammonium et en un liquide rouge, volatil et soluble dans l'éther, qui l'abandonne ensuite en masse cristalline, déliquescente.

A chaud, l'éther bromo-bismuthique désorganise le papier, surtout lorsqu'il contient de l'acide bromhydrique, ce qui n'est pas rare.

Le sulfure de carbone, qui est sans action sur lui, n'en empêche pas la formation lorsque, mêlé d'éther, il est additionné de brome et de bismuth en poudre; les deux couches se produisent sans difficulté; la surface de carbone se rend à la partie supérieure.

Des combinaisons semblables peuvent être obtenues avec des alcools et d'autres éthers; celle obtenue avec l'alcool absolu s'épaissit dans le vide, se couvre d'une pellicule noire et se prend en une bouillie d'aiguilles prismatiques, déliquescentes, très-molles, baignées d'une eau mère visqueuse.

On se rappelle que c'est avec ce composé ainsi qu'avec le précédent que j'ai obtenu, pour la première fois, les bromo-bismuthates que j'ai fait connaître il y a quelque temps (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, février 1861).

Le chlorure de bismuth donne lieu à un éther chlorobismuthique; l'iodure s'y refuse d'une manière absolue.

L'éther bromo-antimonique ne se décompose que partiellement sous l'influence de la chaleur, sans doute parce que le bromure d'antimoine est plus volatil que celui de bismuth. Préparé par union directe ou au moyen de l'éther, du brome et de l'antimoine en poudre, il constitue un liquide plus ou moins huileux. A 91° centigrades, il commence à bouillir, le thermomètre monte ensuite jusqu'à

ome se dégage dans l'intervalle, et dans
uve de l'acide bromhydrique, de l'éth.
ier bromo-antimonié à l'état de cou

refroidi se compose de bromure d
; coloré par du charbon.
vec le brome, l'éther et l'antimoine,
loration rouge occasionnée par un
rome $C^4H^4Br^2$ qui s'est formé pe
ens des éléments de l'éther.
binaisons analysées ci-après n'o
emière représente de l'éther brom
é traité à saturation par du bro
ré ensuite. C'est un liquide ja
as dans la glace.

t donné :

= 0,710 = 0,193 C = 10,37
= 0,411 = 0,046 H = 2,47

se rapprochent de la form

$$Br^3Sb + 2C^4H^{10}O.$$

	Calculé.	
Br³ Sb......	362	
C⁸........	48	11,0
H¹⁰........	10	2,?
O²........	16	
Équivalent...	436	

osé à 4 équivalents d'e
brûle avec une flamm

sidu huileux qui cristallise par refroidissement; celui à 2 équivalents d'éther ne brûle que quand on chauffe.

Ces deux composés avaient été obtenus avec de l'antimoine arsénifère. Une opération faite avec de l'antimoine pur a donné des résultats semblables.

Les propriétés de l'éther bromo-arsénique se calquent sur celles du précédent et se déduisent d'ailleurs de ce qui a été dit plus haut; plus volatil que ses deux congénères, il n'est pas plus stable pour cela, car sous une cloche et sur l'acide sulfurique il perd, en peu de temps, les éléments de l'oxyde éthylique et se réduit à de longs prismes brillants, formés d'aiguilles accolées, de bromure d'arsenic. Le zinc est sans action sur l'éther bromo-arsénique.

Il se volatilise en partie sous l'influence de la chaleur, néanmoins une notable proportion se décompose, ce dont on peut juger à la grande quantité de bromure d'arsenic qui reste comme résidu.

De pareilles combinaisons peuvent être produites avec d'autres alcools et d'autres éthers.

Le chlorure d'antimoine se comporte sous ce rapport comme le bromure et on sait qu'il en est de même du chlorure d'arsenic; au contraire, les iodures d'antimoine et d'arsenic restent à l'état de poudre inerte au fond du tube.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la formation artificielle du sucre avec le cartilage; par MM. G. Fischer et C. Bœdeker (1).

Les premières observations sur ce sujet ont été faites par M. Bœdeker pendant l'été de 1854. En faisant bouillir avec des acides minéraux les cartilages des fausses côtes et ceux de la trachée-artère, ainsi que la chitine des élytres des hannetons, ce chimiste a réussi à obtenir une matière sucrée, réduisant avec la plus grande facilité les oxydes de cuivre et d'argent en présence d'un alcali. Mais dans l'état impur où elle a été obtenue, cette matière n'était pas fermentescible, et l'auteur n'a pas pu affirmer qu'elle fût identique avec le glucose. Ayant repris ces expériences avec M. Fischer, il est arrivé à un résultat plus décisif.

Les cartilages des fausses-côtes de six cadavres ont été soigneusement débarrassés de tissu cellulaire, coupés en tranches très-minces et épuisés par l'acide chlorhydrique froid et étendu. Ils ont été soumis ensuite à une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'une petite portion du liquide, rendue alcaline, réduisît fortement la liqueur de Fehling.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVII, p. 111 (nouvelle série, t. XLI); janvier 1861.



La liqueur acide a été étendue d'eau filtrée, et mise en digestion avec de la litharge en poudre fine; la solution filtrée a été évaporée au bain-marie en consistance sirupeuse, puis additionnée d'alcool aussi longtemps qu'il s'est formé un précipité.

La liqueur alcoolique brune a été précipitée par le sous-acétate de plomb, qui a séparé une partie du sucre seulement; la plus grande partie de ce corps a été précipitée par l'addition d'ammoniaque à la solution plombique. Le précipité a été décomposé par l'hydrogène sulfuré; la liqueur filtrée réduisait, non-seulement les oxydes de cuivre et d'argent, en présence des alcalis, mais encore l'hydrate blanc d'oxyde de bismuth, qui se colore rapidement en noir.

L'acide chlorhydrique contenu dans cette liqueur ayant été neutralisé par le carbonate de soude et le tout ayant été évaporé convenablement au bain-marie, on a obtenu un liquide qui a fermenté après l'addition de levûre. On a constaté la présence de l'alcool dans le liquide fermenté.

Le fait de la formation du sucre fermentescible par le dédoublement de la chondrine sous l'influence des acides étant établi par les expériences précédentes, les auteurs se sont proposé de résoudre les questions suivantes : premièrement, si l'ingestion de la chondrine (en gelée) détermine une augmentation de la quantité de sucre normalement contenu dans les urines (1), et en second lieu si l'azote de la chondrine

---

(1) Selon M. Brücke, le sucre (glucose) constitue un élément normal de l'urine humaine. Le procédé que ce chimiste met en usage pour y découvrir des traces de glucose consiste à ajouter à de l'urine 4 fois son volume d'alcool, à filtrer et à ajouter à la liqueur une solution alcoolique de potasse en quantité suffisante pour qu'elle prenne une légère réaction alcaline. Dans la liqueur alcoolique abandonnée pendant vingt-quatre heures dans un endroit frais il se forme un dépôt cristallin qui s'attache aux parois du vase. On décante, on renverse le vase sur du papier à filtrer, et on en laisse sécher les parois par l'évaporation spontanée. On dissout ensuite le dépôt dans une petite quantité d'eau froide. La solution se colore en brun lorsqu'on la



est éliminé sous forme d'urée. Les expériences qu'ils ont entreprises à ce sujet les portent à répondre par l'affirmative à ces deux questions.

Recherches sur la constitution de la narcotine et de ses produits de décomposition; par MM. A. Matthiessen et G.-C. Foster (1).

Composition de la narcotine et de la cotarnine. — D'après les analyses de MM. Woehler et Blyth, on exprime généralement la composition de la narcotine par la formule

$$C^{23}H^{25}AzO^{7} \ (2),$$

MM. Wertheim et Hinterberger ayant annoncé depuis qu'il existait probablement diverses espèces de narcotine, les auteurs ont cru devoir établir la composition de cette base par de nouvelles analyses. D'après eux, cette composition est représentée par la formule

$$C^{22}H^{23}AzO^{7}.$$

On sait que par l'action des corps oxydants la narcotine se dédouble en cotarnine et en acide opianique. MM. Matthiessen et Foster, ayant été conduits par leurs analyses à attribuer à la cotarnine la formule

$$C^{12}H^{13}AzO^{3},$$

représentent le dédoublement dont il s'agit par l'équation:

---

chauffé avec la potasse, réduit la liqueur de Fehling, et donne un précipité noir de bismuth métallique lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse et du sous-nitrate de bismuth. Toutes ces réactions sont dues à la présence du glucose.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, décembre 1860.

(2) $C = 12$. $H = 1$. $O = 16$.



suivante :

$$C^{22}H^{23}AzO^{7} + O = C^{10}H^{10}O^{5} + C^{12}H^{13}AzO^{3}$$

Narcotine. — Acide opianique. — Cotarnine.

Décomposition de l'acide opianique. — L'acide opianique est facilement décomposé lorsqu'on le chauffe avec de l'acide iodhydrique concentré ; il ne se dépose point d'iode, mais il se forme de l'iodure de méthyle en quantité considérable et en même temps une substance fixe non encore étudiée.

Lorsqu'on chauffe l'acide opianique avec une solution concentrée de potasse, il se dédouble en méconine et en acide hémipinique. On a trouvé que ces substances sont formées dans des proportions qui correspondent à l'équation suivante :

$$2C^{10}H^{10}O^{5} = C^{10}H^{10}O^{4} + C^{10}H^{10}O^{6}$$

Acide opionique. — Méconine. — Acide hémipinique.

La méconine ainsi produite possède tous les caractères qui ont été attribués par les chimistes à celle obtenue par d'autres procédés. L'acide iodhydrique la décompose comme il décompose l'acide opianique, en donnant de l'iodure de méthyle et une substance très-altérable, dont la nature n'a pas encore été déterminée. . . . .

Action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique. — Lorsqu'on chauffe l'acide hémipinique avec de l'acide iodhydrique concentré, il se dédouble en iodure de méthyle, acide carbonique et un acide de la formule

$$C^{7}H^{6}O^{4}.$$

Cet acide s'est montré identique avec l'acide carbohydroquinonique, récemment obtenu par M. Hesse, par l'action du brome sur l'acide quinique. Il se dédouble, en effet, lorsqu'on le chauffe, en acide carbonique et en hydroquinone. Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration bleue intense. Il prend naissance aux dépens des éléments de l'acide hémipinique, en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^{6}}_{\text{Ac. hémipinique.}} + 2HI = 2CH^{3}I + CO^{2} + C^{7}H^{6}O^{4}.$$

La formule de l'acide hydrocarboquinonique lui assigne une place dans la série suivante de corps homologues du moins d'après leur composition :

Acide pyromellique........	$C^{6}H^{2}O^{4}$,
Acide chloranilique........	$C^{6}(H^{2}Cl^{2})O^{4}$,
Acide carbohydroquinonique.	$C^{7}H^{6}O^{4}$,
Acide orsellique...........	$C^{8}H^{8}O^{4}$,
Acide éverninique......... Acide vératrique..........	$C^{9}H^{10}O^{4}$.

L'acide hydrocarboquinonique sert pareillement de lien entre l'acide gallique et les acides benzoïque et salicylique, comme le montre le tableau suivant :

Essence d'amandes amères...	$C^{7}H^{6}O$,
Acide benzoïque..........	$C^{7}H^{6}O^{2}$,
Acide salicylique..........	$C^{7}H^{6}O^{3}$,
Acide carbohydroquinonique.	$C^{7}H^{6}O^{4}$,
Acide gallique............	$C^{7}H^{6}O^{5}$,
Acide tannoxylique (?).....	$C^{7}H^{6}O^{6}$.

Il est remarquable de voir que l'acide salicylique et l'acide gallique donnent avec le perchlorure de fer des

colorations qui ressemblent beaucoup à celle que produit l'acide carbohydroquinonique.

Action de l'acide nitrique étendu sur la cotarnine. — En chauffant doucement de la cotarnine avec de l'acide nitrique étendu, on obtient de l'acide cotarnique et du nitrate de méthylamine.

L'acide cotarnique se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution qui réagit fortement sur le papier de tournesol; il se dissout difficilement dans l'alcool et est précipité par l'éther de sa solution alcoolique. Avec le perchlorure de fer il ne donne pas de coloration; avec l'acétate de plomb il donne un précipité blanc insoluble dans un excès d'acétate; avec le nitrate d'argent il donne un précipité légèrement soluble dans l'eau chaude. Le sel d'argent renferme $C^{11}H^{10}Ag^{2}O^{5}$. L'acide cotarnique est donc bibasique, et se forme selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{13}AzO^{3}}_{\text{Cotarnine.}} + 2H^{2}O + AzHO^{3} = \underbrace{C^{11}H^{12}O^{5}}_{\text{Acide cotarnique.}} + \underbrace{Az(AzCH^{6})O^{3}}_{\text{Nitrate de méthylamine.}}$$

Il est possible que la substance obtenue par M. Anderson en traitant la narcotine par l'acide nitrique, et nommée par lui *hydrate de méconine* (1), soit identique avec l'acide cotarnique.

Quoi qu'il en soit, la décomposition de la cotarnine en acide cotarnique et en méthylamine, telle qu'elle est exprimée par l'équation précédente, montre que le premier corps appartient à la classe des imides; car ces corps sont les seuls qui, en prenant 2 atomes d'eau, donnent un acide bibasique et de l'ammoniaque ou un de ses dérivés. Si l'on voulait exprimer par une formule typique les relations qui

---

(1) GERHARDT, *Traité de Chimie*, t. IV, p. 80.



existent entre l'acide cotarnique et la cotarnine, il faudrait représenter la composition de ces corps par les formules

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{11}H^{10}O^{3})''\\ H^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}}_{\text{Acide cotarnique.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{11}H^{10}O^{3})''\\ CH^{3}\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Méthylcotarnimide (cotarnine).}}$$

Quant à la narcotine, il serait prématuré de chercher à exprimer sa constitution par une formule rationnelle. Voici pourtant une expérience qui semble intéressante sous ce point de vue. En distillant 20 grammes de narcotine avec de l'acide iodhydrique concentré, on a obtenu 19 grammes d'iodure de méthyle pur. Cette quantité correspond à 3 atomes d'iodure de méthyle pour 1 atome de narcotine. Celle-ci renferme donc 3 atomes de méthyle, et lorsqu'on la distille avec de la potasse caustique, elle peut donner, suivant les conditions de l'expérience, de l'ammoniaque, de la méthylamine, de la diméthylamine ou de la triméthylamine. Ces faits tendent à infirmer l'opinion émise par M. Wertheim, concernant l'existence d'une éthylnarcotine et d'une propylnarcotine, parmi les échantillons de narcotine de commerce. Cette opinion était fondée sur le fait de la formation des bases volatiles $C^{2}H^{7}Az$ et $C^{3}H^{9}Az$ lorsqu'on distille la narcotine avec de la potasse caustique. M. Wertheim supposait que ces bases étaient de l'éthylamine et de la propylamine. L'expérience précédente fait voir que ce sont leurs isomères, la diméthylamine et la triméthylamine.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène ; par M. C.-F. Schœnbein (1).

On sait que M. Schœnbein a établi ce fait important, que dans beaucoup d'oxydations lentes il se forme de l'eau oxygénée. Ce fait vient de recevoir une nouvelle confirmation dans une série d'expériences dont nous mentionnerons les suivantes :

L'oxygène est sans influence sur l'acide pyrogallique sec à la température ordinaire, et ce n'est qu'à la longue qu'il agit sur une solution de cet acide. Mais lorsqu'on suspend dans l'air ozonisé une bande de papier blanc imprégnée d'acide pyrogallique, celle-ci prend immédiatement une teinte violette, qui devient rapidement foncée et passe bientôt au brun jaunâtre. Au bout de quelque temps la coloration disparaît et le papier a pris une saveur fortement acide.

Le papier non collé imprégné d'acide pyrogallique constitue un bon réactif de l'ozone.

L'acide pyrogallique sec lui-même est rapidement oxydé et détruit par l'ozone ou oxygène négatif.

On sait depuis longtemps que certains acides métalliques et peroxydes (acide chromique, sels ferriques) détruisent l'acide pyrogallique en le colorant en brun. M. Schœnbein fait remarquer que ce sont précisément les acides ou peroxydes qui renferment de l'oxygène négatif (ozone), et qu'il nomme *ozonides*.

Au contraire, certains autres peroxydes qui renferment d'après lui de l'oxygène positif, et qu'il nomme *antozonides* (eau oxygénée, peroxyde de barium), sont sans action sur l'acide pyrogallique. Il en est de même de l'essence de téré-

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXI, p. 1. (1860, n° 17.)

existent entre l'acide cotarnique et la cotarr
représenter la composition de ces corps par

$$\left.\begin{matrix}(C^{11}H^{10}O^{3})'' \\ H^{2}\end{matrix}\right\} O^{2} \quad \text{et} \quad \begin{matrix}(C^{11}H^{10}O^{3}) \\ CH^{3}\end{matrix}$$

Acide cotarnique. Méthylcot
(cotar

Quant à la narcotine, il serait prém
exprimer sa constitution par une fc
Voici pourtant une expérience qui sen
ce point de vue. En distillant 20 g
avec de l'acide iodhydrique conc
19 grammes d'iodure de méthyle p
respond à 3 atomes d'iodure de mé
narcotine. Celle-ci renferme donc
lorsqu'on la distille avec de la pot
donner, suivant les conditions de
niaque, de la méthylamine, de l
triméthylamine. Ces faits tend
émise par M. Wertheim, con
éthylnarcotine et d'une propylr
tillons de narcotine de commer
dée sur le fait de la formation
et $C^{8}H^{9}Az$ lorsqu'on distille l
caustique. M. Wertheim su
de l'éthylamine et de la p
cédente fait voir que ce soi
lamine et la triméthylamin

—

... le
... sur

Bence Jones (1).

. Brücke du sucre
Jones à faire quel-
...ment à comparer la
... été appliqués à la re-

...n des procédés employés
...lucose dans l'urine nor-
...ormation du glucosate de
...s l'alcool. Un autre procédé
...ste à précipiter l'urine suc-
...e, puis par le sous-acétate de

... Society, t. XIV, p. 22; avril 1861.

ltrée par l'ammo-
i renferme la
mé par le sous-
quantité; celui
point. Lorsqu'on
précipités plombi-
niaque dans lequel
ncentrée, on obtient
liqueur de Fehling et
ies, la quantité de sucre
arimètre ou par la fer-
tate de plomb est le plus

u saccharimètre, il est à re-
liqueurs décolorées. Si donc
erche du sucre dans l'urine, il
rer celle-ci, soit par le charbon
e plomb et l'ammoniaque comme
uet. Or le charbon animal retient
qui a été établi plus haut, il en est
lombique. Il en résulte que de petites
ntenues dans l'urine ne peuvent pas
nent par le saccharimètre.
fermentation ne donne pas non plus de
nts, lorsqu'il est directement appliqué à
le résidu de la concentration, une quantité
t surtout l'oxalate d'urée, dans le cas où on
l'acide oxalique pour enlever la plus grande
e, arrêtent ou entravent la fermentation.
qualitatif le plus délicat pour découvrir de
tités de sucre est celui de M. Pettenkofer. Il
mme on sait, à décolorer le liquide, à ajouter
gouttes d'une solution concentrée de glycocholate
(cholate de soude), ou de cholalate de soude, puis

benthine ozonisée, qui contient également de '
sitif.

Une solution d'acide pyrogallique aband
tact de l'oxygène brunit peu à peu. On s
sence d'un alcali cette action est très-én
l'oxygène est rapidement absorbé. M. Scho
que dans l'un et dans l'autre cas il se form
génée, et que la présence d'un alcali qu
oxydation plus rapide occasionne aussi
quantités d'eau oxygénée relativement p
terprète ces faits en admettant que l'ox
polarise dans ces circonstances comme d
lente, que l'oxygène négatif Θ ou ozo
corps oxydable, tandis que l'oxygène p
l'eau pour former de l'eau oxygénée.

Sur le sucre contenu dans l'urine normale

La découverte récemment faite
dans l'urine normale a engagé M.
ques expériences sur ce sujet, et n
sensibilité des divers procédés qui
cherche et au dosage du glucose.

Nous avons déjà indiqué, p. 237
par M. Brücke pour découvrir l
male. Ce procédé repose sur la
potasse cristallin et insoluble da
décrit par le même auteur cons
cessivement par l'acétate neut

---

(1) *Quarterly Journal of the Chemic*

de la

réthyl-

n éthy-

des trois

ltés. Il est

des autres

l'ébullition

t, que

er cette sépara-

e à soumettre le

n de l'éther oxa-

est convertie en

peu soluble dans

e *d'éthyle*, liquide

dis que la *triéthyla-*

nt les deux premières

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Diéthyloxamide.}} = 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O.\right]}_{\text{Alcool.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}O^2)''(C^2H^5)^2Az\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diéthyloxamate d'éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O.}_{\text{Alcool.}}$$

trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique concentré, et à chauffer ensuite à une douce chaleur. En présence du sucre, il se développe une magnifique couleur pourpre.

En résumé, les expériences de M. Bence Jones ont pleinement confirmé les faits annoncés par M. Brücke, et signalent dans l'urine normale une quantité de sucre qu'on peut évaluer de 2 à 3 grammes par litre.

Séparation des bases éthylées; par M. A. W. Hofmann (1).

On sait que l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle donne naissance simultanément à quatre bases éthylées selon les équations suivantes :

$$H^3Az + C^2H^5I = \underbrace{[(C^2H^5)\,H^3Az]I}_{\text{Iodure d'éthylammonium}},$$

$$2H^3Az + 2C^2H^5I = \underbrace{[(C^2H^5)^2H^2Az]I}_{\text{Iodure de diéthylammonium}} + H^4AzI,$$

$$3H^3Az + 3C^2H^5I = \underbrace{[(C^2H^5)^3H\,Az]I}_{\text{Iodure de triéthylammonium}} + 2H^4AzI,$$

$$4H^3Az + 4C^2H^5I = \underbrace{[(C^2H^5)^4\,Az]I}_{\text{Iodure de tétréthylammonium}} + 3H^4AzI.$$

Ce mélange d'iodures, lorsqu'il est soumis à l'action de la

---

(1) *Proceedings of the royal Society*, t. XI, p. 66; n° 42, nov. 1860.

potasse, donne de l'ammoniaque, de l'éthylamine, de la diéthylamine et de la triéthylamine, l'hydrate de tétréthylammonium qui est mis en liberté se dédoublant en éthylène, en triéthylamine et en eau. La séparation des trois ammoniaques éthylées présente de grandes difficultés. Il est impossible de les séparer complétement les unes des autres par distillation fractionnée, quoique leurs points d'ébullition ne soient point très-rapprochés; on sait, en effet, que

L'éthylamine bout à.....	18°
La diéthylamine........	57°,5
La triéthylamine........	91°

Voici une méthode qui permet d'effectuer cette séparation d'une manière très-nette. Elle consiste à soumettre le mélange des trois bases anhydres à l'action de l'éther oxalique. Par ce traitement, l'*éthylamine* est convertie en *diéthyloxamide*, beau corps cristallin peu soluble dans l'eau, la *diéthylamine* en *éthyloxamate d'éthyle*, liquide bouillant à une température élevée, tandis que la *triéthylamine* reste inaltérée.

Les équations suivantes représentent les deux premières réactions :

$$(1)\quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther oxalique.}} + 2\Bigg[\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\} Az}_{\text{Éthylamine.}}\Bigg] = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Diéthyloxamide.}} = 2\Bigg[\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} O.}_{\text{Alcool.}}\Bigg]$$

$$(2)\quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} Az}_{\text{Diéthylamine.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\,(C^2H^5)^2\,Az\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O}_{\text{Diéthyloxamate d'éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} O.}_{\text{Alcool.}}$$

Ainsi, lorsqu'on distille au bain-marie le produit de la réaction du mélange des trois bases anhydres sur l'oxalate d'éthyle, on obtient de la triéthylamine pure.

Le résidu se prend en une masse fibreuse de diéthyloxamide imprégnée d'un liquide huileux. On purifie cette masse cristalline en la faisant dissoudre dans l'eau bouillante.

Distillés avec de la potasse, ces cristaux donnent de l'éthylamine pure. Quant au liquide huileux, il constitue le diéthyloxamate d'éthyle. On le refroidit à 0°, température où il laisse déposer encore quelques cristaux, puis on le distille. Le point d'ébullition monte rapidement à 260°. En distillant avec de la potasse ce qui passe à cette température, on obtient de la diéthylamine pure.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches expérimentales sur la densité de la vapeur d'eau à toute température; par MM. W. Fairbairn et T. Tate (1).

Mémoire lu à la Société royale de Londres le 10 mai 1860.

MM. W. Fairbairn et Tate ont déterminé la densité de la vapeur d'eau saturée et la loi de dilatation de la même vapeur surchauffée à un grand nombre de températures, tant supérieures qu'inférieures à la température ordinaire d'ébullition. Le principe de leur méthode consiste à introduire un poids connu d'eau dans un récipient de capacité connue vide d'air, à mesurer exactement la température à laquelle la totalité de l'eau est vaporisée et à observer les changements de pression qui résultent d'une élévation ultérieure de température, le volume occupé par la vapeur demeurant sensiblement constant. A cet effet, le récipient où l'eau se réduit en vapeur communique avec une des branches d'un siphon renversé plein de mercure, dont l'autre branche communique avec un espace rempli de vapeur saturée qui environne le premier récipient et possède par conséquent exactement la même température. Aussi longtemps que la totalité de l'eau du premier récipient n'est pas vaporisée, la pression est évidemment la même dans les deux branches du siphon renversé et le mercure s'y élève à la même hauteur. A l'instant où la vaporisation est complète, le mercure commence à s'abaisser dans la branche qui communique avec l'espace où la vapeur est constamment

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXI, p. 230.

saturée, et si l'on continue à chauffer, l'observation de la différence du niveau fait connaître la différence qui existe entre la pression d'une vapeur saturée et la pression d'une vapeur surchauffée qui a exactement la même température et dont la densité est facile à calculer, puisqu'on connaît son poids et son volume.

Aux températures supérieures à 100°, la pièce principale de l'appareil était un ballon de verre d'un peu plus d'un litre de capacité, dont le col très-long était recourbé deux fois et contenait du mercure dans sa deuxième courbure. Ce ballon était placé au centre d'un grand vase de cuivre qui fonctionnait comme bain de vapeur, mais le col recourbé était logé dans un tube de verre qui communiquait avec le bain de vapeur et qui était lui-même entouré d'un bain d'huile à parois de verre. Les différences de niveau étaient relevées au cathétomètre, les températures étaient mesurées par des thermomètres directement plongés dans la vapeur, mais corrigés de l'influence de la pression.

Au-dessous de 100°, l'appareil était notablement modifié et, d'après la description très-succincte qu'en donnent les auteurs, il paraît que sa construction se rapprochait beaucoup de la construction d'un appareil analogue de M. Regnault.

Les expériences ont montré que la densité de la vapeur saturée ou surchauffée est constamment supérieure à celle qu'on déduirait de la densité théorique par l'application des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. En particulier, lorsque la vapeur est saturée, le volume et la pression de l'unité de poids de vapeur sont liés ensemble par la formule suivante, où la pression est censée exprimée en pouces anglais de mercure :

$$V = 25,62 + \frac{495,3}{P + 0,72}.$$

Le tableau suivant contient les résultats directs des expériences :

TEMPÉRATURE de la vapeur saturée en degrés centigrades.	VOLUME DE L'UNITÉ DE POIDS DE VAPEUR.	
	Observé.	Calculé.
58°,20	8266	8183
68,50	5326	5326
70,75	4914	4900
77,20	3717	3766
77,50	3710	3740
79,40	3433	3478
83,50	3046	2985
86,85	2620	2620
92,65	2146	2124
117,17	941	937
118,23	906	906
118,46	891	900
124,17	758	758
128,41	648	669
130,67	634	628
131,78	604	608
134,87	583	562
137,46	514	519
139,21	496	496
141,81	457	461
142,36	448	456
144,74	432	428

Un second tableau contient les résultats des expériences sur la dilatation de la vapeur surchauffée. t y désigne la température où la vapeur était saturée, T et $T + \theta$ les limites de température entre lesquelles l'expérience a eu lieu, β le coefficient de dilatation à volume constant rapporté à la température T comme température initiale, α le coefficient analogue pour l'air, c'est-à-dire la valeur de l'expression $\frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0 T}$, où α_0 désigne le coefficient ordinaire $\frac{1}{273}$.

t.	T.	T+θ.	β.	α.
58°,20	60°,0	76°,6	$\frac{1}{329,4}$	$\frac{1}{333}$
68,50	71,1	87,8	$\frac{1}{309}$	$\frac{1}{344,1}$
70,75	70,75	76,8	$\frac{1}{83,3}$	$\frac{1}{343,7}$
	76,8	98,8	$\frac{1}{346,6}$	$\frac{1}{349,8}$
77,50	77,50	82,2	$\frac{1}{111}$	$\frac{1}{350,5}$
	82,2	93,3	$\frac{1}{335,6}$	$\frac{1}{355,2}$
79,40	79,40	82,2	$\frac{1}{105,6}$	$\frac{1}{352,4}$
	82,2	93,3	$\frac{1}{354}$	$\frac{1}{355,2}$
83,50	83,5	85,6	$\frac{1}{127,8}$	$\frac{1}{356,5}$
	85,6	98,6	$\frac{1}{350}$	$\frac{1}{358,6}$
86,85	88,3	99,2	$\frac{1}{335,6}$	$\frac{1}{361,3}$
117,17	117,2	120,5	$\frac{1}{237,2}$	$\frac{1}{390,2}$
124,17	125	126,1	$\frac{1}{217,8}$	$\frac{1}{398}$
	125	128,9	$\frac{1}{333,3}$	$\frac{1}{398}$
130,67	131,1	132,8	$\frac{1}{116,7}$	$\frac{1}{404,1}$
	132,8	137,2	$\frac{1}{355,6}$	$\frac{1}{405,8}$
131,78	132,8	133,9	$\frac{1}{128,9}$	$\frac{1}{405,8}$
	133,9	137,2	$\frac{1}{306,1}$	$\frac{1}{406,9}$
137,46	139,4	140,5	$\frac{1}{165,6}$	$\frac{1}{412,4}$
	140,5	142,8	$\frac{1}{296,1}$	$\frac{1}{413,5}$
144,74	147,2	148,3	$\frac{1}{156,1}$	$\frac{1}{420,2}$
	148,3	150	$\frac{1}{354,4}$	$\frac{1}{421,3}$

On doit remarquer dans ce tableau la grandeur du coefficient de dilatation au voisinage de la température de saturation et la rapidité avec laquelle il diminue à mesure qu'on s'écarte de cette température. Il paraît très-probable que la valeur de ce coefficient se rapproche de la valeur du coefficient de l'air, à mesure que la vapeur se dilate.

Depuis que les résultats de MM. Fairbairn et Tate ont été publiés, M. Clausius a fait remarquer qu'ils s'accordaient de la manière la plus remarquable avec une formule théorique proposée par lui dans son premier Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur. (*Voyez* les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 16 avril 1861.)

Sur un nouveau thermomètre électrique; par M. William Siemens (1).

Chargé par le gouvernement anglais de surveiller la pose d'un câble télégraphique entre Rangoun et Sincapour, M. William Siemens a eu besoin plusieurs fois de déterminer la température intérieure de la masse du câble qui se trouvait encore à bord du navire. Comme il était impossible d'introduire des thermomètres à mercure dans l'intérieur de cette masse, M. Siemens a pensé à se servir de la propriété connue du cuivre en vertu de laquelle sa résistance augmente proportionnellement à la température. A cet effet il a fait construire des bobines en fil de cuivre recouvert de soie dont il a déterminé avec soin la résistance à la température de fusion de la glace et à une autre température connue; il les a introduites dans des enveloppes de gutta-percha qui laissaient sortir les extrémités des fils et il les a placées entre les diverses couches du câble télégraphique. Il a suffi ensuite de mesurer la valeur actuelle de

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXI, p. 73; janvier 1861.

la résistance de ces diverses bobines pour en conclure la température.

M. Siemens pense que ce procédé peut être employé avantageusement dans bien des circonstances où l'usage des thermomètres à mercure est à peu près impossible. Il estime qu'on peut lui donner une grande sensibilité. Du moins, dans ses expériences, la résistance des bobines à la température de la fusion de la glace étant égale à mille fois l'unité proposée par M. Werner Siemens (*voyez* le t. LX de ces *Annales*), à chaque degré centigrade correspondait une variation de résistance égale à près de quatre unités; comme on appréciait aisément une variation d'un dixième d'unité, on pouvait atteindre une précision d'un quarantième de degré centigrade.

Note sur le déplacement des raies obscures produites dans le spectre par la vapeur nitreuse à divers degrés de densité; par M. A. Weiss (1)

Tous les physiciens connaissent les bandes obscures que l'interposition d'une couche de vapeur d'acide hypoazotique développe dans le spectre. Le nombre de ces bandes, leur répartition à peu près égale dans les diverses couleurs, leur netteté ont fait penser qu'elles pourraient suppléer avec avantages les raies du spectre solaire dans la mesure des indices de réfraction, et qu'en plaçant au-devant d'une puissante lumière artificielle une couche de vapeurs nitreuses on pourrait obtenir un spectre où un certain nombre de rayons seraient aussi bien définis que les rayons du spectre solaire correspondant aux principales raies de Fraunhofer. Les observations de M. Weiss montrent que ces prévisions ne sont pas fondées et que toute mesure d'in-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXII, p. 153; janvier 1861.

dices effectuée à l'aide de l'artifice qui vient d'être indiqué est dépourvue de signification précise.

En effet, en mesurant les distances réciproques des milieux des diverses raies produites par la vapeur nitreuse, M. Weiss a trouvé que ces distances varient avec la densité de la vapeur nitreuse employée (l'épaisseur demeurant constante). Les variations dépassent souvent 30″ et n'ont pas d'ailleurs la même valeur pour toutes les raies. Ce phénomène peut sembler au premier abord très-surprenant, mais avec un peu de réflexion on voit qu'il indique simplement que lorsque la densité de la vapeur nitreuse augmente, l'élargissement d'une raie donnée ne se fait pas d'une manière symétrique des deux côtés, et on peut dire que ce défaut de symétrie résulte simplement de ce que le pouvoir absorbant de la vapeur nitreuse va en croissant de l'extrémité la moins réfrangible à l'extrémité la plus réfrangible du spectre.

Ce phénomène n'appartient pas d'ailleurs exclusivement à la vapeur nitreuse. Les bandes d'absorption de la chlorophylle éprouvent un déplacement analogue lorsqu'on augmente la richesse ou l'épaisseur de l'extrait de chlorophylle employé. Il y a plus : quelques-unes même des raies du spectre solaire qui paraissent plus larges au coucher du soleil qu'à midi, ne s'élargissent pas symétriquement des deux côtés et des mesures délicates montrent que leur milieu n'a pas exactement la même position à ces deux moments de la journée.

RECHERCHES SUR LES RADICAUX ORGANOMÉTALLIQUES;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Dans un Mémoire précédent, après avoir établi par de nombreuses analyses la composition des combinaisons éthylées et méthylées de l'étain, je me suis efforcé d'en déterminer la constitution. Pour terminer leur histoire, je vais donner une description sommaire de quelques nouveaux composés appartenant à la série du stannéthyle et du sesquistannéthyle, et passer en revue quelques-unes des réactions que présentent ces intéressants produits.

SÉRIE DU STANNÉTHYLE.

Iodocyanure de stannéthyle.

Lorsqu'on chauffe en vases clos au bain d'eau salée des équivalents égaux d'iodure de stannéthyle et de cyanure d'argent délayés dans assez d'alcool absolu pour en faire une bouillie claire, la moitié seulement des matières mises en présence se décompose. Évapore-t-on la dissolution alcoolique filtrée lorsque la réaction est accomplie, on obtient une poudre cristalline qui renferme tout à la fois de l'étain, de l'éthyle, du cyanogène et de l'iode. L'analyse assigne à ce produit la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^2.I,Cy,$$

ainsi que le démontrent les nombres suivants :

I. $0^{gr},476$ de matière ont donné $0^{gr},135$ d'eau et $0^{gr},316$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},454$ du même produit m'ont donné 17 centimètres cubes d'azote à la température de 16° et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},494$ du même produit m'ont donné $0^{gr},352$ d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone....	18,10	»	»	C^{10}...	60	18,24
Hydrogène..	3,15	»	»	H^{10}...	10	3,04
Azote......	»	4,34	»	Az...	14	4,26
Étain.......	»		»	Sn^2...	118	35,86
Iode.......	»		38,46	I. ...	127	38,60
					329	100,00

Le produit formé dans les circonstances que nous venons d'indiquer et qu'il faut rapporter de même que les précédents au type

$$Sn^2X^4,$$

n'est donc autre chose qu'un iodocyanure de stannéthyle.

Cyanate de stannéthyle.

L'iodure de stannéthyle en dissolution alcoolique réagit pareillement sur le cyanate d'argent ; de l'iodure d'argent prend naissance, et par l'évaporation de la dissolution alcoolique on obtient une matière cristallisée qui n'est autre que le cyanate de stannéthyle.

Sulfocyanure de stannéthyle.

Une dissolution alcoolique d'iodure de stannéthyle réagit complétement sur le sulfocyanure d'argent lorsqu'on maintient pendant quelque temps ces corps en présence dans

"l» des

ltats.

56 d'a-

ıtimètres
ession de

isent aux

16

quistannéthyle.

36,36
6,49
6,06
51,09
100,00

t précipité par l'azotate
ıure d'argent, ce qui re-
11,10.

SÉRIE DU SESQUISTANNÉTHYLE.

Cyanure de sesquistannéthyle.

Lorsqu'on introduit dans une petite cornue de verre du cyanure d'argent bien sec et qu'on l'arrose avec de l'iodure de sesquistannéthyle également anhydre en ayant soin d'employer le cyanure en excès, le mélange s'échauffe en prenant une coloration jaune. Place-t-on quelques charbons sous la cornue, bientôt une vive action se manifeste, des vapeurs blanches se dégagent en abondance, et si l'on fait pénétrer le col dans un tube fermé, qu'il est nécessaire de refroidir, on voit s'y condenser une matière cristallisée d'un blanc de neige. Il faut éviter de trop chauffer à la fin, sans quoi la matière précédente se trouverait souillée par une substance grisâtre dont on ne saurait, quelques précautions qu'on prenne, empêcher la formation.

Pour purifier ce produit, on le dissout dans l'alcool, puis on soumet à l'évaporation spontanée la solution préalablement filtrée, qui est parfaitement incolore. Il s'en sépare au bout de quelque temps des prismes déliés d'un beau blanc, d'aspect satiné, très-flexibles, qui s'aplatissent sous le pilon à la manière du camphre.

Chauffés légèrement, ces cristaux fondent en un liquide incolore et limpide, qui par le refroidissement se prend en une masse formée d'aiguilles entre-croisées. Élève-t-on davantage la température, le liquide disparaît en fournissant une vapeur qui se condense sur les parois froides du vase distillatoire sous la forme d'aiguilles déliées. Si l'on opérait sur une quantité de matière un peu notable et qu'on chauffât brusquement, celle-ci se décomposerait bientôt en répandant une vapeur d'un gris noirâtre très-dense qui souillerait la portion de la substance qui a échappé à la décomposition.

Presque entièrement dépourvu d'odeur à froid, ce com-

posé manifeste, lorsqu'on le chauffe, à la fois celle des composés cyaniques et du sesquistannéthyle.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},427$ de matière m'ont donné 0,253 d'eau et 0,566 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},489$ du même produit m'ont donné 26 centimètres cubes d'azote à la température de 17° et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.......	36,15	»
Hydrogène.....	6,57	»
Azote.........	»	6,16

et s'accordent avec la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^3C^2Az,$$

qui n'est autre que celle du cyanure de sesquistannéthyle.

En effet, on a

C^{14}...........	84	36,36
H^{15}..........	14	6,49
Az...........	15	6,06
Sn^2...........	118	51,09
	231	100,00

De plus $0^{gr},500$ du même produit précipité par l'azotate d'argent m'ont donné 0,288 de cyanure d'argent, ce qui représente 0,055 de cyanogène, soit 11,10.

Le calcul donne 11,25.

Cyanate de sesquistannéthyle.

L'iodure de sesquistannéthyle s'échauffe lorsqu'on le mêle avec du cyanate d'argent bien sec. Élève-t-on la température du mélange, il se dégage des vapeurs blanches, qui sont bientôt suivies de fumées d'un gris noirâtre, et l'on recueille finalement dans le récipient un produit impur, dont la proportion ne correspond pas à la quantité des matières employées. On obtient, au contraire, un résultat parfaitement net en faisant agir dans des tubes scellés à la lampe et chauffés au bain-marie, un mélange de cyanate d'argent et d'iodure de sesquistannéthyle, additionné du double de son volume soit d'alcool absolu, soit d'éther anhydre. La couleur d'un blanc éclatant du cyanate d'argent disparaît peu à peu pour faire place à la couleur jaune de l'iodure.

Quand au bout de quelques heures la décomposition est complète, on brise les tubes, on en jette le contenu sur un filtre, puis on soumet à l'évaporation spontanée la liqueur claire qui s'en écoule. Il se sépare bientôt des prismes minces groupés en faisceaux qui présentent un aspect soyeux. Il faut avoir soin dans cette opération d'employer le cyanate en léger excès et de faire intervenir des produits entièrement exempts d'humidité.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},438$ de matière m'ont donné 0,244 d'eau et 0,543 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},481$ du même produit m'ont donné 23 centimètres cubes d'azote à la température de 17° et sous la pression de 0,759, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nom-

bres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	33,81	»	C^{14}.....	84	34,01
Hydrogène..	6,18	»	H^{15}.....	15	6,07
Azote......		5,55	Az.....	14	5,67
Etain.......		»	Sn^2.....	118	47,77
Oxygène....			O^2......	16	6,48

Ce produit n'est donc autre que le cyanate de sesquistannéthyle. Il se détruit spontanément par une exposition prolongée au contact de l'air. Traité par l'ammoniaque, il se comporte à la manière de l'acide cyanique et des divers éthers cyaniques, c'est-à-dire qu'il fixe une molécule de cette substance et se transforme en une véritable urée. L'aniline donne naissance à des résultats semblables. Les différentes ammoniaques composées engendreraient sans doute des combinaisons entièrement analogues.

De même qu'on connaît des urées qui ne diffèrent de l'urée normale qu'en ce qu'une ou plusieurs molécules d'hydrogène sont remplacées par des quantités équivalentes des différents radicaux alcooliques, de même on peut substituer à cet hydrogène des groupements très-complexes renfermant des métaux.

Telle est l'urée qui prend naissance dans l'action de l'ammoniaque sur le cyanate de sesquistannéthyle dont la composition peut se formuler de la manière suivante :

$$C^{14}H^{18}Az^2Sn^2O^2 = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2O^2)'' \\ H^3 \\ Sn^2(C^4H^5)^3. \end{array} \right.$$

Cette urée, de même que l'urée normale, forme avec les acides des combinaisons parfaitement définies ; celle que produit l'acide oxalique cristallise en beaux prismes incolores, souvent assez volumineux lorsque le composé se sépare très-lentement de sa dissolution alcoolique.

Sulfocyanure de sesquistannéthyle.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant quelque temps un excès de sulfocyanure d'argent avec une dissolution d'iodure de sesquistannéthyle dans l'alcool absolu, ces deux corps se décomposent complétement. Par l'évaporation de la liqueur alcoolique on obtient une substance visqueuse, légèrement ambrée, soluble dans l'alcool et l'éther, et décomposable par la chaleur. Abandonnée à elle-même, cette substance se solidifie spontanément en une multitude de prismes incolores et transparents. Ceux-ci fondent par l'application d'une douce chaleur en un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse formée d'aiguilles entre-croisées. Le mode de préparation de ce corps et la manière dont il se comporte avec les réactifs, notamment avec les persels de fer, démontrent suffisamment que c'est le sulfocyanure de sesquistannéthyle. J'ai donc cru superflu d'en faire l'analyse.

La composition de ce produit doit être représentée par la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^3 . C^2AzS^2.$$

Sulfures de sesquistannéthyle.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution d'oxyde de sesquistannéthyle dans l'alcool absolu, ce gaz est absorbé rapidement, et si l'on continue le dégagement jusqu'à ce que la saturation soit complète, on obtient par l'évaporation de la liqueur une masse incolore qui cristallise en aiguilles. La composition de ce produit, entièrement comparable à celle de l'hydrate de l'oxyde de sesquistannéthyle, et dont l'odeur repoussante rappelle celle des sulfures d'éthyle, est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{16}Sn^2S^2 = Sn^2(C^4H^5)^3S, HS.$$

Fait-on agir la dissolution de cette substance sur une solution alcoolique d'oxyde de sesquistannéthyle renfermant une proportion équivalente de ce produit, l'évaporation de la liqueur détermine la séparation d'une huile pesante qui renferme moitié moins de soufre que la précédente. La composition de cette dernière, qui correspond à l'oxyde de sesquistannéthyle anhydre, doit être alors représentée par la formule

$$C^{24}H^{30}Sn^{4}S^{2} = \left\{ \begin{matrix} Sn^{2}(C^{4}H^{5})^{3} \\ Sn^{2}(C^{4}H^{5})^{3} \end{matrix} \right\} S^{2},$$

le groupement $Sn^{2}(C^{4}H^{5})^{3}$ correspondant à une molécule d'hydrogène.

Action du sulfure de carbone sur l'oxyde de sesquistannéthyle.

L'alcalinité prononcée que présente l'oxyde de sesquistannéthyle m'avait fait espérer qu'une dissolution alcoolique de cette substance se comporterait à la manière d'une solution alcoolique de potasse, et que dans cette circonstance il se formerait un xanthate. L'expérience n'a pas confirmé cette prévision, il ne se produit rien d'analogue, soit qu'on opère à la température ordinaire, soit qu'on fasse intervenir la chaleur. Je n'ai pas obtenu de résultats plus satisfaisants en opérant au bain-marie dans des tubes scellés à la lampe, et par conséquent sous des pressions supérieures à celle de l'atmosphère.

Je me suis assuré qu'on pouvait réaliser dans la série du stanméthyle et du sesquistanméthyle la formation de composés entièrement semblables à ceux dont nous venons de tracer l'histoire et qui présentent avec eux l'isomorphisme le plus parfait. J'ai pensé qu'il était complétement inutile d'en exécuter l'analyse en raison des analogies si manifestes que présentent les combinaisons méthylées avec celles qui leur correspondent dans la série de l'éthyle. Ces der-

nières combinaisons cristallisent en général avec plus de facilité que celles dont nous avons donné plus haut la description, les cristaux sont presque toujours plus nets et plus volumineux. Ils exigent aussi pour se volatiliser des températures moins élevées, et possèdent une solubilité plus considérable.

Composés résultant de l'action de l'iodure de sesquistannéthyle sur l'ammoniaque normale et les ammoniaques composées.

L'iodure d'étain $Sn^2 I^4$ jouissant de la propriété d'absorber le gaz ammoniac sec en donnant naissance à des composés parfaitement définis, il était raisonnable de supposer que les iodures de stannéthyle et de sesquistannéthyle qui lui correspondent devraient engendrer des combinaisons analogues : c'est ce que l'expérience est venue confirmer de la manière la plus complète.

L'iodure de sesquistannéthyle bien pur absorbe avec avidité le gaz ammoniac sec en s'échauffant et se transforme en une masse blanche amorphe, friable, dont l'odeur rappelle celle des deux principes qui ont concouru à sa formation.

I. $0^{gr},506$ de ce produit m'ont donné 0,325 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},496$ du même produit m'ont donné 0,260 d'eau et 0,355 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},574$ d'un second échantillon m'ont donné 0,369 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.	»	19,52	»
Hydrogène.	»	5,82	»
Iode	34,70	»	34,66

et s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{21}Az^2Sn^2I = Sn^2(C^4H^5)^3I,\ 2\,AzH^3.$$

En effet, on a

C^{12}..........	72	19,67
H^{21}..........	21	5,73
Az^2..........	28	7,65
Sn^2..........	118	32,86
I...........	127	34,69
	366	100,00

Ce même produit peut s'obtenir sous la forme de cristaux très-nettement définis, en remplaçant le gaz ammoniac desséché par sa dissolution alcoolique. L'iodure de stannéthyle se dissout dans l'alcool absolu saturé de gaz ammoniac et bientôt il se sépare de fines aiguilles. En enfermant le mélange dans un tube qu'on scelle à la lampe et le soumettant ensuite pendant plusieurs heures à l'action du bain-marie, le liquide se prend par le refroidissement en une masse de prismes déliés qui remplissent tout le tube. Desséchée, cette substance fond sous l'influence d'une faible chaleur et se sublime en beaux cristaux, par l'application d'une température un peu plus élevée. Ce composé se dissout dans l'eau froide et se décompose par l'ébullition avec ce liquide. L'alcool le dissout en proportions assez considérables, surtout à l'aide de la chaleur. L'éther n'en prend que d'assez faibles proportions, même à chaud.

Chauffé avec de la potasse solide, il laisse dégager de l'ammoniaque et bientôt après de l'oxyde de sesquistannéthyle.

I. $0^{gr},460$ d'un échantillon cristallisé en beaux prismes transparents m'ont donné 0,296 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},586$ du même produit m'ont donné 0,308 d'eau et 0,421 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.........	»	19,59
Hydrogène......	»	5,83
Iode............	34,76	»

et nous démontrent d'une manière incontestable qu'il existe l'identité la plus complète entre ce produit et la substance amorphe obtenue par l'action du gaz desséché.

L'iodure de sesquistanméthyle se comporte à l'égard de l'ammoniaque de la même manière que son homologue éthylé.

Fait-on arriver le gaz sec dans l'iodure, on obtient une masse blanche amorphe comme la précédente. Met-on l'iodure en présence d'une dissolution alcolique d'ammoniaque, il se produit un précipité cristallin qui se dissout lorsqu'on chauffe le mélange en vases clos au bain-marie. Par le refroidissement on obtient de très-beaux prismes, qui acquièrent souvent un volume considérable.

I. $0^{gr},580$ d'iodure de sesquistanméthyle ammoniacal cristallisé en beaux prismes m'ont donné 0,420 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},515$ du même produit m'ont donné 0,220 d'eau et 0,211 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},465$ d'iodure ammoniacal amorphe obtenu par l'action du gaz sec m'ont donné 0,337 d'iodure d'argent.

IV. $0^{gr},485$ du même produit m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,199 d'eau et 0,195 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	»	11,17	»	10,96
Hydrogène.....	»	4,74	»	4,58
Iode..........	39,13	»	39,10	»

et s'accordent avec la formule

$$C^6H^{15}Az^2Sn^2I = Sn^2(C^2H^3)^3I, 2AzH^3.$$

En effet, on a

C^6..........	36	11,11
H^{15}..........	15	4,63
Az^2..........	28	8,64
Sn^2..........	118	36,41
I...........	127	39,21
	324	100,00

L'éthyliaque et ses divers homologues donnent par leur contact avec l'iodure de sesquistannéthyle des résultats entièrement comparables à ceux que fournit l'ammoniaque. Ces substances se combinent immédiatement par simple mélange en engendrant des produits cristallisés parfaitement définis. Je me suis plus particulièrement occupé de celui que fournit l'amyliaque.

Lorsqu'on mêle de l'amyliaque bien anhydre et de l'iodure de sesquistannéthyle, ces liquides s'échauffent et ne tardent pas à se concréter. La matière solide reprise par l'alcool bouillant s'y dissout et s'en sépare par l'évaporation, sous la forme d'écailles cristallines d'un très-beau blanc, qui, comme la combinaison ammoniacale, exhalent une odeur qui rappelle celle du sesquistannéthyle.

Soumis à l'action d'une douce chaleur, ce composé fond en un liquide incolore, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Une température un peu plus élevée détermine la sublimation de la substance.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},451$ de matière m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,333 d'eau et 0,624 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},572$ du même produit m'ont donné 0,265 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

Carbonne.......	37,73
Hydrogène......	8,19
Iode...........	25,00

et s'accordent avec la formule

$$C^{32}H^{41}Sn^{2}Az\,I = Sn^{2}(C^{4}H^{5})^{3}I,\ 2\,(C^{10}H^{13}Az).$$

En effet, on a

C^{32}..........	192	37,94
H^{41}.........	41	8,10
Sn^{2}.........	118	23,32
Az^{2}.........	28	5,53
I...........	127	25,11
	506	100,00

Lorsqu'on met l'iodure de sesquistannéthyle en contact avec l'aniline, le mélange ne tarde pas à se concréter en une masse formée de prismes entre-croisés. Ce produit brut étant comprimé dans des doubles de papier buvard, puis repris par l'alcool concentré, se sépare par l'évaporation spontanée sous la forme de belles tables jaunâtres. Chauffé dans un petit tube fermé par un bout, ce composé se volatilise presque en entier sans éprouver d'altération.

L'alcool le dissout en forte proportion, surtout à chaud; par un refroidissement lent la liqueur en laisse déposer une portion à l'état de cristaux.

L'éther le dissout également, mais moins bien que l'alcool.

L'eau le dissout faiblement à froid et en plus forte proportion à la température de l'ébullition; par un refroidis-

sement lent de la liqueur ce produit se dépose sous la forme de tables incolores qui présentent sensiblement la même composition que la substance primitive. L'eau ne paraît donc lui faire éprouver aucune altération, ce qui différencie très-nettement ce composé de la combinaison ammoniacale que l'eau décompose, ainsi que nous l'avons vu plus haut. Néanmoins une ébullition prolongée l'attaque, ainsi que le démontrent les analyses du produit qui forme le résidu de l'évaporation de la liqueur.

L'analyse du produit normal m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},436$ de matière m'ont donné 0,222 d'eau et 0,663 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},542$ du même produit m'ont donné 0,245 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},600$ d'un second échantillon m'ont donné 0,272 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone	41,49	»	»
Hydrogène	5,65	»	»
Iode	»	24,43	24,50

La composition de ce produit, entièrement correspondante à celle de la combinaison ammoniacale, est représentée par la formule

$$C^{36}H^{29}Az^2Sn^2I = Sn^2(C^4H^5)^3, 2(C^{12}H^7Az).$$

En effet, on a

C^{36}	216	41,69
H^{29}	29	5,59
Az^2	28	5,42
Sn^2	118	22,78
I	127	24,52
	518	100,00

L'iodure de sesquistanméthyle se comporte à l'égard de l'aniline exactement de la même manière que la combinaison éthylée correspondante. On obtient par le contact de ces deux corps une belle matière cristallisée en prismes, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, surtout à la température de l'ébullition et s'en séparant par l'évaporation sous la forme de belles tables. Soumise à l'action de la chaleur, cette matière distille sans éprouver d'altération.

L'analyse de ce produit m'a conduit aux résultats suivants :

I. $0^{gr},422$ de matière m'ont donné 0,192 d'eau et 0,582 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},542$ du même produit m'ont donné 0,264 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone......	37,61	»
Hydrogène....	5,05	»
Iode........	»	26,38

et s'accordent avec la formule

$$C^{30}H^{23}Az^2Sn^2I = Sn^2(C^2H^3)^3I, 2(C^{12}H^7Az).$$

En effet, on a

C^{30}.........	180	37,81
H^{23}.........	23	4,83
Az^2.........	28	5,88
Sn^2.........	118	25,22
I..........	127	26,26
	476	100,00

Les deux iodures

$$Sn^2E^2I^2$$

et

$$Sn^2E^3I$$

pouvant échanger leur iode contre de l'oxygène, du chlore, du cyanogène, etc., devaient évidemment pouvoir échanger cet élément contre des quantités équivalentes des divers radicaux alcooliques, et par suite engendrer une série nombreuse de combinaisons au maximum de saturation correspondant au distannéthyle.

Fait-on agir le zinc-éthyle sur la combinaison

$$Sn^2E^2I^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

2 équivalents d'iode sont éliminés sous la forme d'iodure de zinc, ainsi que l'ont constaté MM. Buckton et Franckland, tandis que 2 équivalents d'éthyle en prenant la place donnent naissance au distannéthyle, dont la formule Sn^2E^4 correspond à 4 volumes de vapeur.

Remplace-t-on le zinc-éthyle par le zinc-méthyle et la combinaison éthylée précédente par le composé méthylé correspondant

$$Sn^2Me^2I^2,$$

on obtient le distanméthyle.

Triméthyléthylstannéthyle.

Les résultats précédents m'ont naturellement conduit à penser que par l'action réciproque de l'iodure de sesquistannéthyle et du zinc-méthyle, ainsi que par le contact de l'iodure de sesquistanméthyle et du zinc-éthyle, il se formerait les deux produits

$$Sn^2E^3Me = 4 \text{ vol. vap.},$$
$$Sn^2Me^3E = 4 \text{ vol. vap.}$$



C'est ce que l'expérience a confirmé de la manière la plus complète. En effet, introduit-on du zinc-éthyle dans un tube de verre fermé à un bout et fait-on arriver goutte à goutte de l'iodure de sesquistanméthyle, le mélange s'échauffe de telle sorte, qu'il est nécessaire de modérer l'action par des affusions d'eau froide. On arrête l'addition de ce dernier avant que tout le zinc-éthyle ait disparu, puis on ajoute de l'eau légèrement acidulée par de l'acide acétique, afin de redissoudre tout l'oxyde de zinc qui prend naissance par l'action réciproque du zinc-éthyle en excès et de l'eau. Il se sépare alors une huile pesante qu'on purifie par des lavages à l'eau, puis par une dessiccation sur du chlorure de calcium fondu. On termine la purification par une distillation.

Ainsi purifié, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée et légèrement piquante, dont la densité est de 1,243. Il bout entre 125 et 128°.

L'iode le décompose en donnant naissance à de l'iodure d'éthyle et à de l'iodure de sesquistanméthyle. C'est ce qu'explique l'équation suivante :

$$Sn^2Me^3E + 2I = EI + Sn^2Me^3I.$$

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

0^{gr},475 de matière m'ont donné 0,317 d'eau et 0,543 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

			Calcul.	
Carbone.....	31,20	C^{10}.....	60	31,25
Hydrogène...	7,40	H^{14}....	14	7,29
Etain........	»	Sn^2....	118	61,46
			192	100,00

La détermination de la densité de vapeur de cette substance m'a conduit aux résultats suivants :

Température de l'air....... .	18°
Température de la vapeur.....	200°
Excès de poids de ballon......	$0^{gr},986$
Capacité du ballon..........	$0,^{lit}256$
Baromètre.................	$0^{m},760$
Air restant.................	$0^{cc},5$

D'où l'on déduit pour le poids du litre.....	8,723
Et par suite pour la densité cherchée......	6,715
Le calcul donnerait......................	6,69

en supposant que la formule précédente représente 4 volumes de vapeur.

En effet, on a

10 vol. vap. C....	=	8,480
28 vol. d'H......	=	1,938
2 vol vap. de Sn...	=	16,314
		26,732

$$\frac{26,732}{4} = 6,683$$

Triéthylméthylstannéthyle.

L'iodure de sesquistannéthyle se comporte à l'égard du zinc-méthyle d'une manière analogue et donne naissance à des résultats semblables aux précédents. Le contact de ces corps détermine une élévation de température assez considérable ; aussi faut-il effectuer le mélange avec précaution et maintenir le zinc-méthyle en excès. Une fois la réaction achevée, le liquide est traité par de l'eau faiblement acidulée qui détermine la séparation d'une substance huileuse, dont on effectue la purification comme précédemment.

Ainsi purifié, ce produit se présente sous la forme d'un liquide incolore bouillant vers 162 à 163°, et doué d'une odeur faiblement éthérée.

L'iode le décompose en produisant de l'iodure de méthyle et de l'iodure de sesquistannéthyle.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

0gr,436 de matière m'ont donné 0gr,327 d'eau et 0gr,611 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

Carbone.....	38,23
Hydrogène..	8,33

Ce qui conduit à la formule

$$C^{14}H^{18}Sn^2 = Sn^2(C^4H^5)^3(C^2H^3).$$

En effet, on a

C^{14}.....	84	38,18
H^{18}.....	18	8,18
Sn^2....	118	53,54
	220	100,00

Je n'ai pas déterminé la densité de vapeur de ce produit, mais tout porte à croire que la formule précédente représente 4 volumes.

Les éthylures et méthylures d'étain, au maximum de saturation, incapables, comme on pouvait le prévoir, de contracter des combinaisons, éprouvent de la part des réactifs des modifications intéressantes. J'ai déjà fait connaître la manière dont se comporte l'iode; je vais examiner maintenant d'une manière sommaire l'action des hydracides ainsi que celle du bichlorure d'étain.

Lorsqu'on ajoute au distannéthyle la dissolution chlorhydrique du commerce, les deux liquides ne se mêlent pas et l'on n'observe aucune réaction; il ne paraît pas s'en manifester davantage lorsqu'on échauffe ce mélange sous la

pression normale de l'atmosphère. Il n'en est plus de même lorsqu'on enferme ces matières dans des tubes qu'on scelle à la lampe et qu'on maintient pendant un temps plus ou moins long dans un bain-marie de manière à produire une tension plus considérable. En effet, brise-t-on la pointe des tubes après quelques heures de contact, un gaz se dégage avec sifflement, tandis que l'odeur éthérée du distannéthyle se trouve remplacée par cette odeur irritante si caractéristique du chlorure de sesquistannéthyle.

Prolonge-t-on davantage l'action, en augmentant la proportion d'acide chlorhydrique, une nouvelle phase se manifeste et l'on obtient une belle substance cristallisée dépourvue d'odeur qui n'est autre que le chlorure de stannéthyle.

Les analyses suivantes vont mettre dans tout leur jour les résultats que je viens de rapporter.

I. $0^{gr},500$ du liquide odorant bouillant vers 230° obtenu dans la première phase m'ont donné 0,287 d'eau et 0,547 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},448$ du même produit m'ont donné 0,266 de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone........	29,85	»
Hydrogène......	6,37	»
Chlore..........	»	14,73

et s'accordent avec la formule du chlorure de sesquistannéthyle :

C^{12}.........	72,0	29,94
H^{15}.........	15,0	6,24
Sn^2.........	118,0	49,07
Cl..........	35,5	14,75
	240,5	100,00

I. $0^{gr},400$ du produit cristallisé formé dans la seconde phase m'ont donné 0,149 d'eau et 0,278 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},492$ du même produit m'ont donné 0,579 de chlorure d'argent.

Ce qui donne pour 100 parties :

	I.	II.
Carbone.....	18,95	»
Hydrogène...	4,13	»
Chlore......	»	29,06

Nombres qui s'accordent parfaitement avec la formule du chlorure de stannéthyle :

C^4.........	24,0	19,42
H^5.........	5,0	4,05
Sn.........	59,0	47,81
Cl.........	35,5	28,72
	123,5	100,00

On peut également repasser du distannéthyle, soit au sesquistannéthyle, soit au stannéthyle, tout en restant dans le même groupement, en faisant agir le bichlorure d'étain sur cette substance; il suffit pour cela d'employer ces matières dans des proportions variables et bien déterminées, ainsi que l'établissent les équations suivantes :

$$\underbrace{Sn(C^4H^5)^2}_{\text{Distannéthyle.}} + SnCl^2 = \underbrace{Sn^2(C^4H^5)^2Cl^2}_{\text{Chlorure de stannéthyle.}}$$

$$\underbrace{3\,Sn(C^4H^5)^2}_{\text{Distannéthyle.}} + SnCl^2 = \underbrace{2\,Sn^2(C^4H^5)^3Cl}_{\text{Chlorure de sesquistannéthyle.}}$$

En résumé, l'étain forme une série de combinaisons qu'il faut rapporter au type

$$Sn^2X^4 = 4 \text{ vol. vap.},$$

ce dernier représentant le maximum de saturation auquel le métal paraisse susceptible de parvenir. Tant que cette limite n'est pas atteinte, le terme que l'on considère pourra jouer le rôle de radical, pourvu qu'il présente une stabilité suffisante; c'est-à-dire qu'il sera capable d'absorber un ou plusieurs équivalents de substances simples ou complexes jusqu'à ce qu'il soit ramené à cette forme limite, qu'il ne paraît pas possible de dépasser sous l'influence des forces dont nous pouvons disposer.

Nous allons indiquer, sous forme de tableau, les combinaisons principales de l'étain qui se rapportent au groupement limite

Sn^2X^4.

Sn^2O^4. Acide stannique.
Sn^2S^4. Persulfure d'étain. Or mussif.
$Sn^2O^2Cl^2$. Oxychlorure.
$Sn^2Cl^4 = 4$ vol. Perchlorure. Liqueur fumante de Libavius.
$Sn^2Br^4 = 4$ vol. Perbromure.
Sn^2I^4. Periodure.
Sn^2E^4 = vol. Peréthylure d'étain.
$Sn^2Me^4 = 4$ vol. Perméthylure d'étain.
$Sn^2Me^2E^2 = 4$ vol. Diméthyldiéthylure d'étain.
$Sn^2Me^3E = 4$ vol. Triméthyléthylure d'étain.
$Sn^2MeE^3 = 4$ vol. Triéthylméthylure d'étain.
$Sn^2Me^3Cl = 4$ vol. Chlorure de triméthylure d'étain.
$Sn^2Me^3I = 4$ vol. Iodure de triméthylure d'étain.
$Sn^2E^3Cl = 4$ vol. Chlorure de triéthylure d'étain.
$Sn^2E^3I = 4$ vol. Iodure de triéthylure d'étain.
$Sn^3Me^2I^2 = 4$ vol Di-iodure de diméthylure d'étain.
$Sn^2E^2I^2 = 4$ vol. Di-iodure de diéthylure d'étain.
Sn^2E^2CyI. Iodocyanure de stannéthyle.
$Sn^2E^3O,HO = 4$ vol. vap. Oxyde de sesquistannéthyle hydraté.
$Sn^4E^6O^2 = 4$ vol. vap. Oxyde de sesquistannéthyle anhydre.
$Sn^2Me^3O,HO = 4$ vol. Oxyde de sesquistanméthyle hydraté.
$Sn^4Me^6O^2 = 4$ vol. Oxyde de sesquistanméthyle anhydre.
Sn^2E^3S,HS. Sulfhydrate de sulfure de sesquistannéthyle.
$Sn^4E^6S^2$. Sulfure de sesquistannéthyle.

. . . .

Quant aux prétendus composés que M. Löwig a décrits dans son travail sur les stannéthyles, et qui présentent une constitution complétement anormale, je n'ai pu parvenir à en réaliser la formation, bien que j'aie fait varier, de toutes les façons imaginables, les conditions dans lesquelles il soit possible de placer les iodures de méthyle et d'éthyle, et les différents alliages formés par l'étain avec le potassium ou le sodium.

L'étain, ainsi que je l'ai démontré dans tout ce qui précède, forme donc avec le méthyle et ses homologues des combinaisons variées, dont le terme à saturation appartient au groupement

$$Sn^2X^4.$$

La molécule de ce métal, dont je serais disposé à doubler le poids, s'unit-elle à 2 molécules d'éthyle ou de méthyle seulement, le composé formé, tendant à passer à l'état de saturation pour atteindre un équilibre stable, devient apte à fixer 2 molécules d'oxygène, de chlore, d'iode, etc.; de là toutes les combinaisons du stannéthyle. Cette même molécule s'assimile-t-elle 3 molécules d'éthyle, la combinaison formée n'est plus susceptible de s'unir qu'avec une seule molécule d'oxygène, de chlore, etc.; ce qui nous donne la série du sesquistannéthyle. La molécule d'étain s'unit-elle enfin à 4 molécules de méthyle ou d'éthyle, on obtient, ainsi que le raisonnement le plus simple le faisait prévoir, des composés doués d'une indifférence parfaite.

ACTION DU TITANE SUR LES IODURES DES RADICAUX ALCOOLIQUES.

Les analogies si manifestes qu'on observe entre certains composés de l'étain et du titane m'avaient fait espérer qu'il serait facile de réaliser, avec ce dernier métal, une série de combinaisons comparables à celles que forme le premier. Dans ce but, j'ai fait agir dans des tubes scellés à la lampe,

à des températures comprises entre 210 et 220°, du titane en poudre fine, qui m'avait été remis par M. Debray, sur les iodures d'éthyle et de méthyle. Le contact de ces corps ne m'ayant pas fourni, dans ces circonstances, le moyen d'unir le titane aux radicaux alcooliques, ainsi qu'on pouvait le prévoir, j'ai supposé qu'on pourrait peut-être arriver à ce résultat en faisant agir son chlorure sur le zinc-éthyle.

J'ai donc introduit une dizaine de grammes de ce dernier corps dans un tube préalablement rempli d'acide carbonique, et j'y ai fait tomber du chlorure de titane goutte à goutte. Une action très-violente s'est manifestée, le mélange s'est échauffé fortement, et j'ai vu se former une matière solide de couleur brunâtre qui, soumise à la distillation, ne m'a rien donné de net. Supposant que l'insuccès de cette expérience pouvait tenir à l'action trop intense qui s'était développée, j'ai placé le zinc-éthyle dans une cornue que j'ai pris soin de refroidir, et j'ai fait arriver lentement le chlorure de titane sous forme de vapeur; mais dans ce cas, comme dans le précédent, la production de la matière noire, dont j'ai parlé tout à l'heure, s'est manifestée. J'ai pensé qu'en opérant au milieu de l'éther anhydre refroidi, l'action se trouvant encore modérée, j'obtiendrais de meilleurs résultats.

A peine le contact des deux liquides a-t-il lieu, qu'on observe la formation de la combinaison cristallisée de chlorure de titane et d'éther signalée par M. Kuhlmann, puis bientôt après on voit apparaître la substance noire dont j'ai parlé plus haut. Dans ce cas, comme dans les précédents, je n'ai pu déterminer la production d'un éthylure de titane. J'ai donc dû renoncer, malgré l'espérance que pouvaient raisonnablement me faire concevoir les analogies, à produire des combinaisons éthylées et méthylées du titane, alors que celles de l'étain se réalisent avec une si merveilleuse facilité.

Cette différence que nous présentent le titane et l'étain relativement à leurs aptitudes, à s'unir aux radicaux alcooliques, n'a rien qui doive nous surprendre; car si ces deux métaux nous présentent, sous certains rapports, des rapprochements très-manifestes et notamment en ce qui concerne leurs combinaisons avec l'oxygène et le chlore, il est beaucoup de points sur lesquels ils s'éloignent manifestement l'un de l'autre et notamment relativement à leur manière d'être avec l'azote. Sous ce rapport le titane se rapproche beaucoup du silicium et diffère entièrement de l'étain. Peut-être devrait-on, comme je l'ai proposé depuis longtemps, modifier la formule de la silice et du chlorure de silicium, que je proposais il y a plus de douze ans de représenter par des formules analogues à celles de l'acide stannique et de la liqueur fumante de Libavius.

L'étude des combinaisons de l'étain m'ayant conduit à doubler les formules qui servaient à les représenter autrefois, peut-être devrait-on exprimer aussi celles qui représentent les composés correspondants du silicium et du titane de la manière suivante :

Ti^2O^4. Acide titanique.
$Ti^2Cl^4 = 4$ vol. vap. Chlorure de titane.
Si^2O^4. Acide silicique.
$Si^2Cl^4 = 4$ vol. vap. Chlorure de silicium.

ÉTHYLURES ET MÉTHYLURES DE PLOMB.

Le plomb, de même que l'étain, forme avec l'éthyle et le méthyle des composés nettement définis. On ne connaît jusqu'à présent que le terme à saturation qui correspond à l'oxyde puce.

Le plombo-diéthyle

$$Pb(C^4H^5)^2$$

peut s'obtenir soit par le procédé de M. Lowig, qui con-

siste à faire agir l'éther iodhydrique sur des alliages de plomb et de sodium riches en métal alcalin, soit par l'action réciproque du chlorure de plomb et du zinc-éthyle, méthode beaucoup plus simple qu'ont employée MM. Frankland et Buckton, et qui permet de préparer ce composé dans un état de pureté parfaite. On n'obtient pas dans cette circonstance d'éthylure de plomb correspondant au protoxyde, ainsi qu'on devait s'y attendre ; il y a séparation de la moitié du métal et production d'un composé dont la formule est analogue à celle du peroxyde de plomb.

La réaction s'explique facilement au moyen de l'équation

$$2\,PbCl + Zn^2(C^4H^5)^2 = Pb + Pb(C^4H^5)^2 + 2\,ZnCl.$$

Le plombo-diéthyle représentant la limite de saturation des composés que le plomb est susceptible de former, on ne sera nullement surpris d'apprendre que ce produit à la manière du distannéthyle est incapable de s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, et que, de même que ce dernier, il peut, sous l'influence de ces corps, perdre de l'éthyle à l'état de chlorure ou d'iodure, en engendrant des produits du même type. C'est ainsi qu'avec l'iode on obtient un composé représenté par la formule

$$Pb^2(C^4H^5)^3I.$$

Ce qui conduit à doubler la formule par laquelle nous avons représenté précédemment la composition du plombo-diéthyle, dont la constitution mécanique serait alors entièrement analogue à celle du distannéthyle.

Chauffe-t-on pareillement le plombo-diéthyle avec une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique, ce produit est attaqué beaucoup plus facilement que le distannéthyle ; un gaz inflammable se dégage, et par le refroidissement on voit se déposer de belles aiguilles dont la composition est

représentée par la formule

$$Pb^2(C^4H^5)^3Cl.$$

Il faut éviter de trop prolonger l'ébullition, sans quoi l'on obtiendrait en même temps du chlorure de plomb.

La réaction qui donne naissance à ce produit, entièrement calquée sur celle que présente le distannéthyle, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{Pb^2(C^4H^5)^4}_{\text{Plombo-diéthyle.}} + HCl = \underbrace{C^4H^5H}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{Pb^2(C^4H^5)^3Cl.}_{\text{Chlorure de sesquiplombéthyle.}}$$

En distillant ce chlorure sur des fragments de potasse caustique, on obtient un liquide huileux, fortement alcalin et doué d'une odeur très-forte. Ce produit, dont la vapeur irrite la muqueuse, et dont l'odeur rappelle à un plus faible degré celle du chlorure, possède une composition analogue à celle de l'oxyde de sesquistannéthyle. Celle-ci est en effet représentée par la formule

$$Pb^2(C^4H^5)O, HO.$$

Ce produit se concrète par le refroidissement en une masse formée d'aiguilles entre-croisées, qui se dissolvent avec facilité dans l'alcool.

Cet oxyde, qui ramène au bleu la teinture rouge de tournesol et sature les acides les plus énergiques, forme avec eux des sels qui cristallisent en général très-nettement, et qui possèdent, quoique à un moindre degré, l'odeur qui le caractérise. Je n'entrerai pas dans de plus grands détails sur ces produits, dont on trouvera la description dans les travaux de MM. Buckton et Franckland.

Plombo-diméthyle.

Je me suis assuré, de mon côté, qu'en remplaçant le zinc-éthyle par son homologue le zinc-méthyle, on obtenait un composé correspondant le *plombo-diméthyle*, auquel on peut encore donner naissance en faisant agir l'iodure de méthyle sur un alliage formé de 5 parties de plomb pour 1 de sodium, épuisant le résidu par l'éther et distillant au bain-marie la solution éthérée dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique. Mais la première méthode, outre qu'elle est plus simple, est encore de beaucoup préférable en ce qu'elle donne un produit plus pur et plus abondant.

Quel que soit le procédé dont on fasse usage, on obtient un liquide incolore et très-mobile, dont l'odeur forte et toute spéciale rappelle à la fois le camphre et le moisi. Il bout vers 160° et distille sans altération dans un gaz inerte. A une température un peu supérieure à celle de son point d'ébullition, il éprouve une légère altération; c'est ce qui m'a empêché de déterminer la densité de sa vapeur.

Insoluble dans l'eau pure, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Incapable de s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc., pour former avec ces corps des combinaisons définies, ce composé se dédouble sous leur influence à la manière de son homologue éthylé, pour former des composés du même type dans lesquels une portion de la substance réagissante remplace une quantité proportionnelle de méthyle. Des résultats semblables s'observent lorsqu'on fait agir sur ce corps, à l'aide d'une douce chaleur, les acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique; etc., de l'hydrure de méthyle (gaz des marais) se dégage, et l'on obtient finalement un chlorure, un bromure, ou bien un sulfate, qui cristallisent avec la plus grande facilité. Ces réactions fort simples peuvent s'exprimer à l'aide d'équa-

tions analogues à celles que nous avons établies précédemment. Dans le cas particulier de l'acide chlorhydrique, on a

$$\underbrace{Pb^2(C^2H^3)^4}_{\text{Plombo-diméthyle.}} + HCl = \underbrace{C^2H^3H}_{\text{Gaz des marais.}} + \underbrace{Pb^2(C^2H^3)^3Cl.}_{\text{Chlorure de plombo-sesquiméthyle.}}$$

L'analyse du plombo-diméthyle m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},165$ d'eau et $0^{gr},259$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit m'ont donné $0^{gr},204$ d'eau et $0^{gr},327$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},468$ d'un second échantillon m'ont donné $0^{gr},193$ d'eau et $0^{gr},305$ d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone......	17,66	17,83	17,77
Hydrogène....	4,59	4,52	4,58

et s'accordent avec la formule

$$C^4H^6Pb = Pb(C^2H^3)^2.$$

En effet, on a

C^4......	23	17,91
H^6......	6	4,47
Pb......	104	77,62
	134	100,00

Chlorure de sesqui-plombo-méthyle.

Ce produit, qui s'obtient facilement par l'action de l'acide

chlorhydrique sur le plombo-diméthyle, se sépare de sa dissolution par un refroidissement gradué sous la forme de longues aiguilles satinées qui présentent la plus grande ressemblance avec le chlorure de plomb. L'eau bouillante le dissout en assez forte proportion, et l'abandonne en se refroidissant à l'état de prismes incolores très-déliés. L'alcool le dissout assez bien à la température de l'ébullition. Chauffé dans un petit tube de verre, il se sublime en aiguilles brillantes.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},482$ de matière m'ont donné les résultats suivants :

II. $0^{gr},582$ du même produit m'ont donné $0^{gr},289$ de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent

	I.	I.
Carbone....	12,59	»
Hydrogène..	3,24	»
Chlore.....	»	12,28

et conduisent à la formule

$$Pb^2(C^2H^3)^3Cl.$$

En effet, on a

C^6.....	36,0	12,44
H^9....	9,0	3,12
Pb^2...	208,0	72,10
Cl....	33,5	12,34
	288,5	100,00

Il faut éviter pour la préparation du chlorure de sesquiplombéthyle de faire bouillir trop longtemps le radical avec l'acide chlorhydrique; si l'on n'observe pas cette pré-

caution, il se sépare une certaine proportion de chlorure de plomb.

Bromure de sesquiplombo-méthyle.

Le bromure de sesquiplombo-méthyle présente la même apparence que le chlorure, et se prépare de la même manière que ce dernier par l'action de l'acide bromhydrique sur le plombo-diméthyle. Il est un peu moins soluble que le composé chloré.

I. 0gr, 501 de ce produit m'ont donné 0gr, 128 d'eau et 0gr, 193 d'acide carbonique.

II. 0gr, 438 du même produit m'ont donné 0gr, 248 de bromure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.....	10,51	»
Hydrogène....	2,86	»
Brome.......	»	24,05

et s'accordent avec la formule

$$Pb^2(C^2H^3)^3Br.$$

En effet, on a

C^6.....	36	10,69
H^9.....	9	2,70
Pb^2....	208	62,43
Br......	80	24,18
	333	100,00

Iodure de sesquiplombo-méthyle.

Lorsqu'on laisse tomber des fragments d'iode dans le plombo-diméthyle, on entend un bruissement semblable à

celui que produit un fer rouge qu'on plonge dans l'eau. En continuant l'addition de l'iode jusqu'à ce que le liquide cesse de se décolorer, on obtient une masse solide blanche, dans laquelle on distingue des lamelles dorées d'iodure de plomb. En reprenant le produit brut par l'alcool bouillant, filtrant et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée, on obtient de longues aiguilles incolores, douées d'une odeur piquante qui s'exalte lorsqu'on les chauffe.

Soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux se subliment. Peu soluble dans l'eau, ce produit se dissout facilement dans l'alcool.

Distillé sur des fragments de potasse caustique, il donne une huile dont l'odeur rappelle celle de la moutarde. Cette dernière se concrète en aiguilles prismatiques par le refroidissement. Ce produit, qui jouit de propriétés alcalines très-prononcées, n'est autre que l'hydrate d'oxyde de sesquiplombo-méthyle.

Soumis à l'analyse, l'iodure m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},467$ de matière m'ont donné 0,107 d'eau et 0,159 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},510$ du même produit m'ont donné 315 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone	9,28	»
Hydrogène	2,53	»
Iode	»	33,33

et s'accordent avec la formule

$$Pb^2(C^2H^3)^3I.$$

En effet, on a

C^6	36	9,47
H^9	9	2,37
Pb^2	208	54,73
I	127	33,43
	380	100,00

Le plomb, dans son contact avec les iodures des radicaux alcooliques, donne donc naissance à des résultats entièrement comparables à ceux que nous fournit l'étain en engendrant des produits dont la constitution est analogue à celle des stannéthyles. Tout me porte à croire que les groupements

$$Pb\,Me^2$$

et

$$Pb\,E^2$$

représentent seulement 2 volumes de vapeur et qu'il faudrait doubler les formules précédentes. Je n'ai pu vérifier cette hypothèse en raison de l'altération que ces composés éprouvent à une température peu supérieure à celle de leur point d'ébullition.

ACTION DU TUNGSTÈNE SUR LES IODURES DES RADICAUX ALCOOLIQUES.

M. Riche a signalé dans l'action réciproque du tungstène métallique et de l'iodure de méthyle la production d'une substance cristallisée dont il exprime la composition par la formule

$$Tu(C^2H^3)^3, I.$$

La limite de saturation des combinaisons formées par le tungstène étant représentée par

$$Tu\,X^3,$$

et la composition précédente devenant par suite anomale, j'ai cru devoir reprendre cette réaction. En me plaçant dans les conditions indiquées par M. Riche, j'ai reproduit la substance qu'il a décrite dans son intéressant travail sur

le tungstène. Deux déterminations d'iode fort concordantes m'ont donné les nombres 50,59 et 50,74, qui s'accordent parfaitement avec la formule

$$Tu(C^2H^3)^2I.$$

Le calcul donne en effet pour l'iode dans ce cas le nombre 51,00.

Les combinaisons méthylées du tungstène rentrent donc dans la loi de saturation que j'ai signalée dans mes précédentes recherches.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LES RADICAUX ALCOOLIQUES.

Si l'étude des combinaisons que l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine forment avec l'hydrogène, l'oxygène, le soufre, le chlore, etc., nous a révélé des analogies assez étroites pour qu'on ait pu les grouper dans une même famille, l'histoire des composés que ces quatre corps forment avec les radicaux alcooliques met en relief des points de ressemblance bien autrement considérables, et justifie de la manière la plus parfaite la classification adoptée depuis plus de quarante années.

En effet, si nous trouvons entre les combinaisons oxygénées, sulfurées, chlorées, etc., du phosphore et de l'arsenic des analogies qui rendent ces deux corps en quelque sorte superposables, l'azote nous offre à leur égard les dissemblances les plus considérables en ce qui touche l'étude des composés correspondants.

C'est ainsi que les acides azoteux et azotique n'ont avec les acides phosphoreux et phosphorique, arsénieux et arsénique, que de simples analogies de composition, les deux premiers ne saturant qu'un seul équivalent de base, tandis que les quatre autres sont évidemment polybasiques. D'un autre côté, si l'ammoniaque offre avec les arséniures et phosphures d'hydrogène correspondants le parallélisme de composition le plus complet, les fonctions chimiques de

ces corps sont essentiellement distinctes, l'ammoniaque nous présentant les caractères d'une base énergique, tandis que les arséniures et phosphures d'hydrogène sont dépourvus de la faculté de s'unir aux acides. Enfin tandis que le phosphore et l'arsenic se combinent directement au chlore en vertu d'affinités tellement puissantes, qu'on observe au moment de leur union une production de chaleur et de lumière très-intenses, l'azote en possède une tellement faible pour ce corps, qu'on est obligé d'employer des voies détournées pour déterminer la combinaison, et que cette dernière, une fois opérée, tend à se détruire sous les influences les plus faibles.

Si nous comparons maintenant entre elles les combinaisons éthylées et méthylées de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, nous voyons apparaître entre ces quatre corps des relations tellement intimes, des analogies tellement frappantes, qu'il devient alors impossible de les séparer l'une de l'autre. Les différences qu'on observe entre ces curieux composés ne constituent plus en effet que des nuances qui vont en s'affaiblissant graduellement jusqu'à disparaître complétement.

Les recherches si remarquables de M. Hofmann sur les bases ammoniacales composées nous ont appris que le méthyle, l'éthyle et leurs homologues étaient susceptibles de former avec l'azote un nombre pour ainsi dire illimité de combinaisons qui se rapportent aux deux groupements

$$\mathrm{Az\,X^3}$$

et

$$\mathrm{Az\,X^5}.$$

Ces composés, renfermant des binaires dont les fonctions chimiques sont comparables à celles de l'hydrogène, jouissent, ainsi qu'on pouvait le prévoir, de propriétés analogues à celles de l'ammoniaque.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, corps apparte-

nant à la famille de l'azote, forment également avec les radicaux alcooliques des combinaisons définies qui se rapportent aux deux groupements précédents. Mais tandis que pour l'azote on connaît, relativemeut au groupement

$$Az\,X^3,$$

trois composés distincts de la forme

$$Az\begin{Bmatrix}H\\H\\X\end{Bmatrix},\quad Az\begin{Bmatrix}H\\X\\X\end{Bmatrix},\quad Az\begin{Bmatrix}X\\X\\X\end{Bmatrix},$$

on ne connaît pour le phosphore, l'arsenic et l'antimoine que des composés dans lesquels les 3 molécules d'hydrogène de l'hydrogène phosphoré, arsénié ou antimonié sont remplacées par 3 molécules d'un radical alcoolique, et qui correspondent par conséquent au dernier groupement.

Entre l'ammoniaque et ses analogues, $Ph\,H^3$, $As\,H^3$, etc., on n'observe aucune ressemblance, si ce n'est au point de vue de la composition, qui présente le parallélisme le plus parfait; quant aux fonctions chimiques, elles sont entièrement différentes. C'est ainsi que, tandis que l'ammoniaque est une base puissante qui peut rivaliser avec les alcalis les plus énergiques, l'hydrogène phosphoré ne nous offre que des caractères basiques à peine saisissables, et que les arséniures et antimoniures d'hydrogène sont doués de la neutralité la plus parfaite.

Entre les produits correspondants dans lesquels l'hydrogène est complétement remplacé par des radicaux alcooliques, on observe des rapprochements plus considérables : c'est ainsi que si l'on compare

$$Az\,Me^3,\quad Ph\,Me^3,\quad As\,Me^3,\quad Sb\,Me^3,$$

on trouve des relations de propriétés beaucoup plus manifestes, mais néanmoins encore assez éloignées quand on considère les deux termes extrêmes.

Met-on maintenant ces différents composés en présence de l'iodure de méthyle, ils s'y unissent vivement par simple

contact, et l'on obtient quatre produits, qui non-seulement sont représentés par des formules exactement parallèles, mais qui cette fois présentent une analogie de propriétés telle, que l'analyse seule, en nous permettant d'isoler l'azote, le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine, est susceptible de nous démontrer que nous avons sous les yeux quatre substances véritablement distinctes. Ces quatre composés, qui sont isomorphes, étant traités par l'oxyde d'argent, perdent leur iode sous forme d'iodure métallique, et se changent en quatre substances basiques d'une extrême causticité, dont les propriétés sont entièrement comparables à celles de la potasse et de la soude, avec lesquelles elles offrent les plus grands rapports.

L'étude de ces différents produits est calquée d'une manière tellement parfaite sur celle de l'un d'eux, qu'elle vient nous apporter une éclatante confirmation de l'association des quatre corps simples, azote, phosphore, etc., qu'on range dans une même famille.

Tout ce qui se rapporte aux combinaisons de l'azote avec le méthyle et ses homologues étant connu d'une manière aussi complète que possible, grâce aux travaux considérables de M. Hofmann, il y avait un certain intérêt à produire des composés analogues dans la série du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, et à soumettre ces nouveaux produits à une étude attentive afin de rechercher s'ils offriraient des identités ou des différences avec les termes azotés correspondants. J'ai déjà démontré, de concert avec M. Hofmann, dans un Mémoire publié dans le tome LI des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, qu'en ce qui concerne le phosphore, les composés triéthylés et triméthylés présentent la plus exacte ressemblance avec la triéthylammine et la triméthylammine, et les recherches ultérieures de ce dernier ont confirmé ces analogies de la façon la plus incontestable en nous faisant connaître une série de produits qui se confondent par l'ensemble de leurs caractères avec les composés azotés qu'on engendre dans des

circonstances toutes semblables : telles sont les urées phosphorées et les alcalis polyatomiques à base de phosphore.

Il restait à entreprendre dans la série de l'arsenic une étude analogue à la précédente, afin de combler autant que possible les lacunes qu'elle présente, et déterminer les analogies et les dissemblances que ses différents termes peuvent nous offrir relativement à leurs correspondants dans les séries précédentes.

On ne saurait méconnaître aujourd'hui la constitution véritable du cacodyle, dont l'histoire a été tracée d'une manière si nette et si remarquable dans le travail véritablement classique de M. Bunsen. Le rôle de ce curieux produit comme radical y est nettement établi, mais sa constitution véritable restait encore ignorée. Lorsque M. Paul Thenard eut fait connaître l'existence de ces curieuses combinaisons phosphorées, qui prennent naissance dans l'action réciproque du chlorure de méthyle et du phosphure de calcium, la nature du cacodyle en fut considérablement éclairée. Enfin j'achevai la démonstration en établissant, de concert avec M. Riche, dans un travail qui remonte à plusieurs années, que ce composé prend naissance lorsqu'on fait agir l'iodure de méthyle sur un arséniure de potassium ou de sodium riche en métal alcalin, et évitant d'employer un excès du composé méthylique.

La génération du cacodyle dans de semblables circonstances établit clairement sa constitution. Ce composé devient dès lors un diméthylure d'arsenic, $As(C^2H^3)^2$. Comme on observe en outre la formation simultanée de l'iodure d'arsenméthylium, dont la présence augmente à mesure qu'on fait intervenir des proportions croissantes de l'iodure méthylique, il devenait probable que ce dernier résultait de l'action ultérieure de l'iodure de méthyle, soit sur le cacodyle, soit sur le triméthylure d'arsenic $As(C^2H^3)^3$, qui se forme en même temps ; c'est ce que nous avons confirmé pleinement.

En effet, mêle-t-on d'une part de l'iodure de méthyle avec

l'arsentriméthyle, le mélange s'échauffe, et ne tarde pas à se solidifier en une masse cristalline, qui n'est autre que de l'iodure d'arsenméthylium ; d'une autre part, introduit-on dans un ballon à long col, qu'on a soin d'incliner pour éviter les projections, un mélange à parties égales de cacodyle et d'iodure de méthyle, bientôt celui-ci s'échauffe assez fortement et se prend finalement en une masse cristalline qui renferme une grande quantité d'iodure d'arsenméthylium. Le bromure et le chlorure de méthyle se comportent d'une manière semblable. Dans ces réactions, on obtient, outre le chlorure, le bromure ou l'iodure d'arsenméthylium, des chlorure, bromure ou iodure de cacodyle. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$2[As(C^2H^3)^2] + 2C^2H^3R = As(C^2H^3)^2R + As(C^2H^3)^4R,$$

R représentant du chlore, du brome ou de l'iode.

Dans l'action réciproque de l'iodure de méthyle et d'un arséniure alcalin, on obtient donc des composés appartenant aux trois groupements suivants :

$$AsX^2,$$
$$AsX^3,$$
$$AsX^4,$$

dont le dernier, représentant le terme à saturation, constitue le produit le plus abondant de la réaction.

Action de l'arsenic libre et des arséniures métalliques sur les iodures des radicaux alcooliques.

La nature des composés qui prennent naissance dans ces circonstances étant établie, je me suis proposé d'étudier l'action des iodures de méthyle et d'éthyle en vases clos, à des températures comprises entre 160 et 180°, soit sur l'arsenic libre, soit sur certains arséniures métalliques.

De l'arsenic pur réduit en poudre fine étant introduit dans un tube de verre vert avec 2 fois son poids d'iodure

de méthyle, puis fermé à la lampe, est soumis pendant vingt à vingt-quatre heures à l'action d'une température de 160 à 175°. Par le refroidissement, le liquide des tubes se prend en une masse cristalline rouge-brun foncé, qui se dissout assez bien dans l'alcool bouillant et s'en sépare par l'évaporation sous la forme de belles aiguilles rougeâtres, minces et très-brillantes lorsqu'elles sont mouillées par le liquide alcoolique, mais qui se ternissent par la dessiccation. Ce produit fond à une douce chaleur et se prend par le refroidissement en belles tables brillantes. Une température plus élevée le volatilise sans altération.

Une lessive caustique et chaude de potasse caustique le dédouble en iodure d'arsenic et en iodure d'arsenméthylium, qui se sépare sous la forme d'une matière huileuse que le refroidissement né tarde pas à concréter. Reprise par l'alcool, cette matière se dissout abondamment et se sépare de ce liquide par une évaporation lente sous la forme de cristaux cubiques.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},700$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,111 d'eau et 0,166 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},369$ du même produit m'ont donné 0,482 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone..............	6,47	»
Hydrogène............	1,76	»
Iode.................		70,37

et s'accordent avec la formule

$$C^8 H^{12} As^2 I^4.$$

En effet, on a

C^8	48	6,68
H^{12}	12	1,67
As^2	150	20,88
I^4	508	70,77
	718	100,00

La manière dont ce composé se dédouble sous l'influence de la potasse caustique établit nettement que c'est un iodure double résultant de l'union de 1 équivalent d'iodure d'arsenic et de 1 équivalent d'iodure d'arsenméthylium; sa composition doit par suite être formulée de la manière suivante :

$$C^8H^{12}As^2I^4 = AsI^3, As(C^2H^3)^4I.$$

La matière cristalline qui résulte du dédoublement du produit précédent par l'action de la potasse caustique m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},468$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,198 d'eau et 0,312 d'acide carbonique.

II. 0,482 du même produit m'ont donné 0,433 d'iodure d'argent.

III. 0,439 d'un second échantillon m'ont donné $0^{gr},393$ d'iodure d'argent

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.......	18,18	»	»
Hydrogène....	4,69	»	»
Iode..........	»	48,54	48,37

et s'accordent avec la formule

$$C^8H^{12}AsI = As(C^2H^3)^4I.$$

En effet, on a

C^8	48	18,32
H^{12}	12	4,58
As	75	28,63
I	127	48,47
	262	100,00

Ce composé n'est donc autre, comme on voit, que l'iodure d'arsenméthylium.

Si l'on distille l'iodure double d'arsenic et d'arsenméthylium sur des fragments de potasse solide au lieu de le faire bouillir avec une lessive concentrée, ce produit se dédouble en dégageant une grande quantité d'arsentriméthyle.

L'arséniure de zinc est profondément attaqué par l'iodure de méthyle en vases clos à une température de 160 à 170°. L'action étant prolongée pendant vingt heures, les tubes contiennent une matière grisâtre très-dure. Celle-ci étant réduite en poudre, puis épuisée par l'alcool, se sépare du dissolvant sous la forme de prismes légèrement jaunâtres que la potasse dédouble en iodure de potassium, zincate de potasse et iodure d'arsenméthylium.

Distillé sur de la potasse caustique, ce produit donne un liquide limpide doué d'une odeur à la fois éthérée et arsenicale, qui n'est autre que l'arsentriméthyle.

Soumise à l'analyse, la matière cristallisée précédente m'a fourni les résultats suivants :

I. 0gr,580 de matière m'ont donné 0,156 d'eau et 0,237 d'acide carbonique.

II. 0,398 du même produit m'ont donné 0,441 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

Carbone	11,14	»
Hydrogène	2,98	»
Iode	»	59,86

et s'accordent avec la formule

$$C^8H^{12}AsZnI^2 = ZnI, As(C^2H^3)^4I.$$

En effet, on a

C^8	48	11,37
H^{12}	12	2,84
As	75	17,79
Zn	33	7,79
I^2	254	60,21
	422	100,00

Lorsqu'on chauffe de l'arséniure de cadmium avec l'iodure de méthyle en vases clos à une température de 170 à 180°, ces deux corps réagissent l'un sur l'autre. Le produit de cette réaction étant repris par l'alcool bouillant cède à ce dissolvant une substance qui se dépose par le refroidissement sous la forme d'aiguilles prismatiques d'un blanc légèrement jaunâtre, qui sont isomorphes avec le composé formé dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'arséniure de cadmium dont nous parlerons plus bas.

Une lessive de potasse dédouble cette combinaison à la manière de la précédente. La distillation de ce produit sur des fragments de potasse caustique donne naissance à de l'arsentriméthyle.

$0^{gr},400$ d'un échantillon bien cristallisé m'ont donné 0,420 d'iodure d'argent, ce qui représente 56,75 pour 100 d'iode.

La formule

$$C^8H^{12}AsCdI^2 = CdI, As(C^2H^3)^4I$$

donne 57,08.

Lorsqu'on chauffe en vases clos un mélange d'arsenic en poudre et d'iodure d'éthyle à une température de 160 à 170°, l'arsenic disparaît graduellement et l'on obtient finalement un liquide brun qui se prend par le refroidissement en une masse cristallisée en belles tables brun-rougeâtre. Ce produit se dissout assez bien dans l'alcool bouillant et s'en sépare par l'évaporation sous la forme de belles aiguilles minces, de couleur rougeâtre, qui, très-brillantes lorsqu'elles sont humides, se ternissent par la dessiccation.

Sous l'influence d'une douce chaleur, cette matière fond et se volatilise à une température plus élevée. Ce produit étant traité par une lessive de potasse concentrée et bouillante se décolore et laisse déposer une huile limpide et pesante qui se concrète par le refroidissement. Ce gâteau solide, qui présente une texture cristalline, étant réduit en poudre, est exposé pendant quelque temps à l'air qui carbonate la potasse entraînée. Reprend-on maintenant ce résidu par l'alcool bouillant, le carbonate de potasse reste intact, tandis que la majeure partie du produit solide s'y dissout très-facilement et s'en sépare par l'évaporation sous la forme de prismes incolores qui ne sont autres que l'iodure d'arsenéthylium.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},618$ d'un bel échantillon m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,418 d'eau et 0,277 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},435$ du même produit m'ont donné 0,528 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},464$ d'un second échantillon m'ont donné 0,562 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone........	12,23	»	»
Hydrogène......	2,65	»	»
Iode...........	»	65,60	65,47

qui s'accordent évidemment avec la formule

$$C^{16}H^{20}As^{2}I^{4} = AsI^{3}As(C^{4}H^{5})^{4}I.$$

En effet, on a

C^{16}..........	96	12,40
H^{20}.........	20	2,58
As..........	150	19,38
I^{4}...........	508	65,64
	774	100,00

Quant à la matière cristallisée en prismes incolores, qui provient du dédoublement de la substance précédente, au moyen de la lessive de potasse, c'est bien l'iodure d'arsenéthylium, ainsi que l'attestent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},429$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,249 d'eau et 0,470 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},430$ du même produit m'ont donné 0,316 d'iodure d'argent.

D'où l'on déduit les nombres suivants :

				Théorie.	
Carbone...	29,92	»	C^{16}...	96	30,18
Hydrogène.	6,45	»	H^{20}..	20	6,28
Arsenic....	»	»	As...	75	23,61
Iode......	»	39,72	I^{4}....	127	39,93
				318	100,00

Distillé à plusieurs reprises sur des fragments de potasse

caustique, ce produit se décompose en laissant dégager de l'arsentriéthyle parfaitement pur, bouillant à 142°; c'est ce que démontre du reste l'analyse suivante :

$0^{gr},391$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,329 d'eau et $0^{gr},634$ d'acide carbonique; d'où l'on déduit :

			Théorie.	
Carbone......	44,22	C^{12}....	72	44,45
Hydrogène....	9,35	H^{15}.....	15	9,25
Arsenic.......	»	Az.....	75	46,31
			162	100,00

Lorsqu'on fait agir de l'éther iodhydrique sur de l'arséniure de zinc pulvérisé, dans des tubes de verre scellés à la lampe, à une température de 170 à 175°, on obtient après une chauffe de vingt-quatre heures environ une masse grisâtre cohérente, renfermant de l'arséniure inaltéré, que surnage un liquide qui n'est autre que de l'iodure d'éthyle, qui n'a pas réagi. La matière solide étant broyée, puis épuisée par l'alcool, cède à ce liquide un produit solide qu'on sépare par le filtre. L'évaporation spontanée de la liqueur alcoolique laisse déposer des prismes brillants légèrement jaunâtres, que terminent des pointements pyramidaux très-nets. Une lessive concentrée de potasse caustique dédouble ce produit en iodure de potassium, zincate de potasse et iodure d'arsenéthylium, lequel se sépare, lorsqu'on emploie des liqueurs bouillantes, sous la forme d'une huile limpide et pesante, qui se concrète bientôt en une masse cristalline par le refroidissement. Lorsqu'on distille ces cristaux sur de l'hydrate de potasse solide, on obtient un liquide incolore et limpide, bouillant à 142°, qui n'est autre que de l'arsentriéthyle parfaitement pur.

I. $0^{gr},470$ des cristaux précédents m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,177 d'eau et 0,338 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},400$ du même produit m'ont donné 0,393 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},436$ d'un second échantillon m'ont donné 0,427 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

					Théorie.	
Carbone...	19,62	»	»	C^{16}...	96	20,08
Hydrogène.	4,18	»	»	H^{20}..	20	4,18
Arsenic....	»	»	»	As...	75	»
Zinc......	»	»	»	Zn...	33	»
Iode......	»	53,05	52,98	I^2....	254	53,14
					478	100,00

Remplace-t-on l'arséniure de zinc par l'arséniure de cadmium, opère-t-on comme précédemment en vases clos à une température de 170 à 175° en maintenant le contact pendant vingt à vingt-quatre heures, une action semblable se manifeste. Repris par l'alcool bouillant, le produit de cette réaction cède à ce véhicule une substance qui se dépose par le refroidissement de la liqueur filtrée sous la forme de beaux prismes légèrement colorés en jaune, qu'une nouvelle cristallisation rend complétement incolores. Peu soluble dans l'alcool froid, ce composé se dissout assez bien dans l'alcool bouillant et s'en sépare en grande partie par le refroidissement. L'ébullition avec une lessive concentrée de potasse caustique et la distillation sur des fragments de cette substance font éprouver à ce produit un dédoublement tout semblable à celui qu'on observe à l'égard du composé zincique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},410$ d'un échantillon cristallisé en prismes incolores m'ont donné 0,385 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},447$ d'un échantillon cristallisé en prismes jaunâtres m'ont donné $0^{gr},422$ d'iodure d'argent.

D'où l'on déduit pour 100 parties :

	I.	II.
Iode.........	50,72	51,22

La formule

$$C^{16}H^{20}AsCdI^{2} = CdI, As(C^{4}H^{5})^{4}I$$

donne

Iode....... 50,69.

On voit, par les résultats qui précèdent, que toutes les fois qu'on fait agir un excès d'iodure d'éthyle ou de méthyle sur l'arsenic libre ou sur les arséniures métalliques, il tend à se produire une combinaison appartenant au groupement

$$AsX^{5}.$$

Opère-t-on avec un arséniure alcalin, les iodures d'arsenéthylium ou d'arsenméthylium qui prennent naissance se séparent à l'état de liberté; fait-on intervenir l'arsenic libre ou quelque arséniure métallique, on obtient des composés doubles, l'iodure métallique jouant le rôle d'élément électronégatif à l'égard des iodures d'arsenéthylium ou d'arsenméthylium, qui se comportent à la manière des iodures alcalins.

Dans cette dernière circonstance, on n'obtient jamais de composés se rapportant au groupement

$$AsX^{3}.$$

Il n'en est plus de même à l'égard des arséniures alcalins; Ces derniers fournissent en effet des triéthylures et même des diéthylures d'arsenic, composés qui, n'ayant pas atteint le terme de la saturation, peuvent à la manière des corps simples fixer de l'oxygène, du chlore, de l'iode, etc., et jouer par suite le rôle de radicaux.

La combinaison de l'arsenic avec 5 équivalents de mé-

thyle ou d'éthyle présentant une instabilité considérable, ainsi que j'aurai l'occasion de le démontrer plus loin, on conçoit qu'on ne puisse arriver à ce groupement, l'iode de l'iodure éthylique ou méthylique se fixant dans ce cas sur le métal alcalin, tandis que le radical alcoolique devient libre. Si nous voyons apparaître dans le cas d'un excès de l'iodure alcoolique la combinaison cristallisée

$$AsX^4I,$$

cela tient à l'action ultérieure de cet iodure sur les groupements

$$AsX^2$$

et

$$AsX^3$$

Quoi qu'il en soit, on peut, à l'aide des composés formés par l'action réciproque des arséniures métalliques et des iodures éthylique et méthylique, se procurer facilement, et dans un état de pureté parfaite, la triméthylarsine et la triéthylarsine. Il suffit, en effet, de distiller ces composés à deux ou trois reprises sur des fragments de potasse caustique dans un courant d'un gaz inerte, d'hydrogène par exemple.

Une fois en possession d'une proportion un peu notable de ces éthylures et méthylures d'arsenic, je me suis proposé de les examiner attentivement et d'en étudier les combinaisons principales.

Mes résultats sont complétement d'accord avec ceux de M. Landolt relativement aux composés formés par cette substance avec les corps simples; aussi serait-il superflu de publier ici les analyses que j'ai faites de ces divers produits, dont les plus remarquables, au point de vue de la beauté des cristaux, sont les sulfures

$$As(C^2H^3)^3S^2$$

et

$$As(C^4H^5)^3S^2.$$

J'avais également commencé l'étude des composés susceptibles de naître dans l'action réciproque de la triméthylarsine et de la triéthylarsine avec la liqueur des Hollandais bromée ou l'un de ses homologues. M. Hofmann ayant publié récemment sur ce sujet des résultats qui se rattachent à son grand travail sur les bases polyatomiques, j'ai dû nécessairement l'abandonner.

Dans le Mémoire que j'ai publié, de concert avec M. Hofmann sur les bases phosphorées, nous avons fait voir que lorsqu'on abandonne la triéthylphosphine ou son homologue méthylée au contact de l'air, elles se convertissent rapidement en de magnifiques substances cristallisées qui résultent de la fixation de 2 molécules d'oxygène et dont la composition, qui se rapporte au groupement

$$PhX^5,$$

est représentée par les formules

$$Ph(C^2H^3)^3O$$

et

$$Ph(C^4H^5)^3O^2.$$

Je me suis assuré, de mon côté, que la triméthylarsine et la triéthylarsine, abandonnées au contact de l'air sec, en attirent graduellement l'oxygène, bien qu'avec une moindre énergie que les composés phosphorés correspondants, en donnant naissance à de beaux produits cristallisés. Ceux-ci, qui appartiennent au groupement

$$AsX^5,$$

et correspondent aux oxydes de triméthylphosphine et de triéthylphosphine, sont représentés par les formules

$$As(C^2H^3)^3O^2$$

et

$$As(C^4H^5)^3O^2,$$

ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. 0gr,458 de la combinaison éthylée m'ont donné 0gr,355 d'eau et 0gr,677 d'acide carbonique.

II. 0gr,395 du même produit m'ont donné 0gr,304 d'eau et 0gr,583 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	40,27	40,31	C^{12}....	72	40,45
Hydrogène..	8,60	8,56	H^{15}....	15	8,43
Arsenic.....	»	»	As. ...	75	62,13
Oxygène....	»	»	O^2.....	14	8,99
				178	100,00

0,489 de la combinaison méthylée m'ont donné 0gr,299 d'eau et 0gr,471 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

			Théorie.	
Carbone......	26,28	C^6.....	36	26,47
Hydrogène. ..	6,79	H^9.....	9	6,62
Arsenic..... .	»	As.....	75	55,15
Oxygène......	»	O^2.....	16	11,76
			136	100,00

Ces produits étant traités par une proportion insuffisante d'acide chlorhydrique donnent des substances liquides renfermant tout à la fois de l'oxygène et du chlore, ce sont des oxychlorures dont il faudrait probablement représenter la composition par les formules

$$C^6H^9PhClO = Ph(C^2H^3)^3ClO,$$
$$C^{12}H^{15}PhClO = Ph(C^4H^5)^3ClO.$$

ACTION DES CHLORURES, BROMURES, IODURES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE SUR LE CACODYLE.

Le cacodyle doit être évidemment considéré comme le diméthylure d'arsenic correspondant à un hydrure d'arsenic inconnu

$$AsH^2,$$

analogue à l'hydrogène phosphoré liquide dont on doit la découverte à M. Paul Thenard.

Ce produit n'ayant pas atteint la limite de la saturation, doit nécessairement fixer de nouvelles molécules de méthyle, d'éthyle ou de tout autre groupement analogue, ou bien encore divers corps simples, tels que l'oxygène, le soufre, le chlore, l'iode, etc., de manière à produire en dernier lieu des composés qui se rapportent au groupement

$$AsX^5.$$

On sait, d'après les recherches de M. Baeyer, que le cacodyle peut absorber des quantités croissantes de chlore, jusqu'à ce qu'on soit parvenu finalement au terme

$$As.(C^2H^3)^2.Cl^3.$$

Le brome et l'iode suivant mes propres expériences donnent naissance à des résultats semblables. Ce groupement, extrême limite de la saturation, présentant une grande instabilité, tend à se scinder sous l'influence de la chaleur en

$$C^2H^3Cl + As(C^2H^3)Cl^2,$$

de façon à rentrer dans le groupement

$$AsX^3,$$

qui pour les combinaisons arsenicales paraît présenter le maximum de stabilité.

L'arsentriméthyle (triméthylure d'arsenic) jouissant de la propriété de s'unir très-énergiquement à l'iodure de méthyle pour former le composé

$$As(C^2H^3)^4I,$$

qui n'est autre que l'iodure d'arsenméthylium appartenant comme les précédents au groupement

$$AsX^5,$$

il devenait assez probable que dans le contact de l'iodure de méthyle et de l'arsendiméthyle (cacodyle), l'iodure d'arsenméthylium prendrait également naissance; mais dans ce cas il devait nécessairement se produire un composé complémentaire. L'expérience confirme pleinement cette hypothèse, et l'on observe en effet dans l'action réciproque de ces corps la production de l'iodure de cacodyle.

Le bromure de méthyle donne dans son contact avec le cacodyle des résultats exactement semblables, ainsi que l'analogie le faisait prévoir.

Lorsqu'on met du bromure ou de l'iodure de méthyle en contact avec le cacodyle, le mélange ne tarde pas à s'échauffer et la réaction devient bientôt tellement violente, que, si l'on opérait à la fois sur des proportions de matière un peu considérables et qu'on n'eût pas soin de refroidir, une portion notable du produit se trouverait projetée hors du vase. Si l'on emploie le bromure ou l'iodure méthylique en excès, on obtient finalement un produit solide qui, soumis à la distillation avec de l'eau, laisse dégager l'excès de bromure ou d'iodure méthylique, ainsi que des liquides moins volatils auxquels l'analyse assigne la composition du bromure ou de l'iodure de cacodyle, tandis qu'il reste une liqueur d'où se séparent par le refroidissement de fort beaux cristaux. Ces derniers, qui se dissolvent facilement dans l'alcool et plus encore dans l'eau, ne sont autres que du bromure et de l'io-

dure d'arsenméthylium, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'inspection des nombres suivants :

I. 0^{gr},440 d'un bel échantillon obtenu par l'action du bromure de méthyle sur le cacodyle m'ont donné 0,226 d'eau et 0,357 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},511 du même produit m'ont donné 0,446 de bromure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.
Carbone	22,09	»
Hydrogène	5,71	»
Brome	»	37,12

et conduisent à la formule

$$C^8H^{12}AsBr = As(C^2H^3)^4Br.$$

En effet, on a

C^8	48	22,32
H^{12}	12	5,57
As	75	34,90
Br	80	37,21
	215	100,00

I. 0^{gr},521 d'un bel échantillon cristallisé en cubes obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur le cacodyle m'ont donné 0,220 d'eau et 0,347 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},456 du même produit m'ont donné 0,408 d'iodure d'argent.

III. 0^{gr},500 d'un second échantillon m'ont donné 0,447 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.
Carbone	18,16	»	»
Hydrogène	4,68	»	»
Iode	»	48,34	48,32

et conduisent à la formule

$$C^8 H^{12} AsI = As (C^2 H^3)^4 I.$$

En effet, on a

C^8	48	18,32
H^{12}	12	4,58
As	75	28,62
I	127	48,48
	262	100,00

Quant aux produits liquides qui se forment en même temps que ces substances cristallisées, non-seulement ils possèdent la densité, le point d'ébullition et tous les caractères extérieurs du bromure et de l'iodure de cacodyle, mais ils en offrent exactement la composition. C'est ainsi que le produit provenant de l'action du bromure de méthyle m'a donné 43,09 de brome, et celui qui se forme dans le contact de l'iodure correspondant m'a donné 54,86 d'iode.

La composition théorique de ces produits conduit aux nombres

Pour le bromure de cacodyle	43,24
Pour l'iodure	54,74

Les réactions si nettes du bromure et de l'iodure de méthyle sur le cacodyle peuvent facilement s'expliquer au

moyen des équations

$$2\,[As(C^2H^3)^2] + 2\,C^2H^3Br = As(C^2H^3)^2Br + As(C^2H^3)^4Br$$

Cacodyle. — Bromure de méthyle. — Bromure de cacodyle. — Bromure d'arsenméthylium.

$$2\,[As(C^2H^3)^2] + 2\,C^2H^3I = As(C^2H^3)^2I + As(C^2H^3)^4I.$$

Cacodyle. — Iodure de méthyle. — Iodure de cacodyle. — Iodure d'arsenméthylium.

L'action des chlorure, bromure et iodure d'éthyle sur le cacodyle donne naissance à des résultats exactement semblables. Met-on de l'iodure d'éthyle en contact avec le cacodyle, les deux liquides se mêlent sans réaction apparente. Ferme-t-on à la lampe le tube qui contient les matières et abandonne-t-on le mélange à lui-même, on voit s'y former de beaux cristaux dont la proportion augmente graduellement. Lorsque la réaction cesse de se produire, on trouve dans le tube une matière cristallisée jaunâtre qui doit cette couleur au liquide huileux qui la baigne. Il suffit, en effet, de briser le tube et de l'incliner pour faire écouler la portion liquide, puis de comprimer les cristaux entre des doubles de papier buvard pour obtenir une matière parfaitement blanche. Cette dernière étant dissoute dans l'alcool fournit par l'évaporation spontanée de beaux prismes incolores qui se comportent à l'égard des réactifs de la même manière que l'iodure d'arsenméthylium.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},527$ de matière m'ont donné 0,428 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},400$ du même produit m'ont donné 0,202 d'eau et 0,359 d'acide carbonique.

III. 0,415 d'un second échantillon m'ont donné 0,211 d'eau et 0,376 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},541$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,437 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	»	24,48	24,70	»
Hydrogène ...	»	5,60	5,64	»
Iode	43,89	»	»	43,63

et conduisent à la formule

$$C^{12}H^{16}AsI = As[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2]I.$$

En effet, on a

C^{12}	72	24,83
H^{16}	16	5,51
As	75	25,86
I	127	43,80
	290	100,00

Le bromure d'éthyle donne naissance à des résultats exactement semblables aux précédents. Ce corps agit sur le cacodyle lentement à la température ordinaire, mais d'une manière complète; il se forme du bromure de cacodyle ainsi qu'un corps cristallisé dont la composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{16}AsBr = As[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2]Br.$$

C'est ce qui résulte d'une manière évidente des analyses suivantes :

I. 0gr,379 de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,228 d'eau et 0,411 d'acide carbonique.

II. 0gr,469 du même produit m'ont donné 0,361 de bromure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nom-

bres suivants :

	I.	II.		Calcul.	
Carbone......	29,54	»	C^{12}	72	29,63
Hydrogène....	6,69	»	H^{16}	16	6,58
Arsenic.......	»	»	As.	75	30,86
Brome........	»	32,75	Br.	80	32,93
				243	100,00

Le chlorure d'éthyle se mêle facilement au cacodyle ; ce mélange étant introduit dans un tube qu'on scelle à la lampe, ne manifeste aucune réaction à la température ordinaire; mais vient-on à ehauffer le tube à 180°, on voit se séparer une huile qui se précipite et dont la proportion augmente graduellement. Cette huile, qui présente une grande limpidité, laisse bientôt déposer des aiguilles et se sépare par la distillation en un liquide volatil et en une matière cristalline. On obtient de la sorte une forte proportion de cristaux très-déliquescents, qui constituent le chlorure d'arsen-méthyléthylium, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},364$ de matière m'ont donné 0,269 d'eau et 0,482 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},553$ du même produit m'ont donné 0,397 de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Calcul.	
Carbone....	36,11	»	C^{12}....	72	36,27
Hydrogène..	8,18	»	H^{16}...	16	8,06
Arsenic.....	»	»	As....	75	37,78
Chlore.....	»	17,72	Cl....	35,5	17,89
				198,5	100,00

Une solution de bichlorure de platine versée dans la dissolution de ce chlorure donne un précipité d'un jaune rougeâtre. Ce dernier se dissout assez bien à la température de l'ébullition dans un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, et s'en sépare par un refroidissement gradué sous la forme de belles aiguilles d'un rouge orangé.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},434$ de matière m'ont donné 0,175 d'eau et 0,506 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},443$ du même produit m'ont donné 0,522 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},600$ du même produit m'ont donné $0^{gr},159$ de platine métallique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone......	19,22	»	»
Hydrogène.....	4,47	»	»
Platine........	»	»	26,50
Chlore.......	»	29,12	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{16}AsPtCl^{3} = As(C^{2}H^{3})^{2}(C^{4}H^{5})^{2}Cl, PtCl^{2}.$$

En effet, on a

C^{12}......	72,0	19,59
H^{16}......	16,0	4,35
As......	75,0	20,41
Pt......	98,0	26,67
Cl^{3}......	106,5	28,98
	367,5	100,00

Le bichlorure de mercure donne avec le chlorure d'arsen-diméthyl-diéthylium de petites aiguilles blanches, et le chlorure d'or de fines aiguilles d'un jaune d'or.

Le sulfure d'éthyle se comporte à l'égard du cacodyle de la même manière que le chlorure et l'iodure. Enferme-t-on ces liquides dans des tubes scellés à la lampe, et maintient-on le mélange au bain d'huile entre 150 et 160° pendant plusieurs heures, on obtient du sulfure de cacodyle, ainsi que du sulfure d'arsenméthylium; réaction que les analogies faisaient évidemment prévoir.

Fait-on agir l'iodure d'arsen-diméthyl-diéthylium sur divers sels d'argent en dissolution aqueuse ou alcoolique, ce produit abandonne tout son iode à l'état d'iodure d'argent, qui se précipite, tandis que la liqueur retient en dissolution un sel d'oxyde d'arsen-diméthyl-diéthylium, qu'on obtient sous forme solide par l'évaporation au bain-marie ou mieux sous le récipient de la machine pneumatique. Les composés salins ainsi formés sont en général très-solubles dans l'eau, la plupart même sont déliquescents, ce qui rend leur analyse assez difficile; j'ai déterminé la composition du sulfate, de l'azotate et de l'acétate d'arsen-diméthyl-diéthylium.

Le sulfate se présente sous la forme d'octaèdres, qui sont isomorphes avec les sulfates d'arsenméthylium et d'arsenéthylium. Les cristaux sont solubles dans l'alcool et l'eau. Exposés au contact de l'air, ils attirent rapidement la vapeur aqueuse qu'il renferme et tombent en déliquescence. La chaleur les décompose en donnant des produits fétides.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},388$ de matière m'ont donné 0,269 d'eau et 0,483 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},645$ du même produit m'ont donné 0,352 du sulfate de baryte sec.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

Carbone........	33,94	»
Hydrogène.....	7,69	»
Arsenic........	»	»
Oxygène........	»	»
Acide sulfurique.	»	18,73

	Théorie.	
C^{12}.......	72	34,12
H^{16}.......	16	7,58
As.......	75	35,54
O........	8	3,80
SO^3......	40	18,96
	211	100,00

L'azotate se présente sous la forme de petits cristaux grenus déliquescents. Chauffé à l'étuve jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},439$ de matière m'ont donné 0,286 d'eau et 0,512 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},464$ du même produit m'ont donné 25 centimètres cubes d'azote à la température de 15° et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	31,85	»	C^{12}...	72	32,00
Hydrogène..	7,23	»	H^{16}...	16	7,11
Arsenic.....	»	»	As...	75	33,33
Azote......	»	6,35	Az...	14	6,22
Oxygène....	»	»	O^6...	48	21,34
				225	100,00

L'iodure d'amyle se comporte à l'égard du cacodyle de la même manière que les iodures de méthyle et d'éthyle. Le mélange étant soumis à l'action de la chaleur en vases clos pendant plusieurs heures, on voit apparaître des cristaux que baigne un liquide huileux, jaunâtre, qui n'est autre que l'iodure de cacodyle.

Les cristaux étant égouttés, puis comprimés entre des doubles de papier buvard, sont repris par l'alcool; l'évaporation spontanée de la liqueur fournit un produit isomorphe avec celui qui résulte de l'action des iodures de méthyle et d'éthyle. Les analyses suivantes établissent ces analogies de la façon la plus manifeste.

I. $0^{gr},342$ de ce produit m'ont donné 0,236 d'eau et 0,480 d'acide carbonique.

II. 0,473 du même produit m'ont donné 0,298 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

				Calcul.	
Carbone.....	38,25	»	C^{24}....	144	38,50
Hydrogène...	7,65	»	H^{28}....	28	7,50
Arsenic......	»	»	As.....	75	20,05
Iode........	»	34,04	I......	127	33,95
				374	100.00

Le bromure d'amyle se comporte exactement comme l'iodure et donne un produit cristallisé, dont la composition doit être exprimée par la formule

$$C^{24}H^{28}AsBr = As(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2Br.$$

Les composés précédents, en réagissant sur l'oxyde d'argent, donnent par l'échange de leurs éléments de l'iodure ou du bromure d'argent insolubles et des composés déli-

quescents, qui laissent déposer des cristaux par une exposition prolongée dans le vide et dont la composition doit être représentée par

$$As(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2O,HO.$$

Le propylène iodé donne dans son contact avec le cacodyle des résultats entièrement semblables à ceux que fournissent les iodures des radicaux alcooliques; de l'iodure de cacodyle prend naissance, et l'on obtient un composé cristallisé qu'on peut considérer comme l'iodure d'un radical particulier dont la composition est exprimée par la formule

$$As(C^2H^3)^2(C^6H^5)^2.I.$$

Traité par l'oxyde d'argent, cet iodure se décompose en donnant de l'iodure d'argent, ainsi qu'une substance très-caustique, déliquescente, saturant fort bien les acides, avec lesquels elle forme des combinaisons cristallisables. Ces mêmes produits peuvent également s'obtenir en faisant agir l'iodure précédent sur les sels d'argent correspondants. La composition de cette matière caustique, analogue à l'oxyde d'arsenméthylium, est exprimée par la formule

$$As(C^2H^3)^2(C^6H^5)^2O,HO.$$

L'action de l'iodure méthylique et de ses divers homologues sur le cacodyle, qu'on peut considérer lui-même comme un véritable arséniure, entièrement analogue à celle qui résulte du contact de ces corps avec l'arsenic libre et les différents arséniures métalliques, engendre donc des composés appartenant au groupement

$$AsX^5.$$

On obtient de la sorte une série de produits cristallisés qu'on peut représenter par la formule générale

$$As(Me^2R^2), I,$$

et qui par leur contact avec l'oxyde d'argent ou ses différents sels donnent naissance soit à des bases très-solubles, qui peuvent rivaliser avec les alcalis et qu'on peut représenter par la formule générale

$$As(Me^2 R^2)O, HO.$$

soit à des sels parfaitement définis qui présentent la plus grande ressemblance avec ceux qui sont fournis par la potasse et la soude.

Les composés

$$AsMe^4 I,$$
$$AsE^4 I,$$
$$AsMe^2 E^2 I$$

qui prennent constamment naissance dans l'action réciproque des iodures de méthyle ou d'éthyle sur l'arsenic libre et les divers arséniures, présentant les analogies les plus manifestes avec les iodures alcalins, les oxydes qui leur correspondent nous offrant en outre tous les caractères de la potasse et de la soude, il devenait excessivement probable que les produits précédents seraient susceptibles de fixer 2 molécules d'iode pour engendrer des combinaisons présentant une composition parallèle à celle du tri-iodure de potassium.

La production de composés analogues découverts par M. Veltzien dans l'action réciproque de l'iode et des iodures de méthylammonium et d'éthylammonium semblait donner à cette hypothèse tous les caractères d'une certitude. L'expérience a complétement confirmé ces prévisions.

Ajoute-t-on en effet 2 molécules d'iode à 1 molécule d'iodure d'arsenméthylium, porte-t-on le mélange à l'ébullition et jette-t-on la liqueur sur un filtre, on voit bientôt se déposer par le refroidissement de la liqueur de longs prismes bruns à reflets métalliques qui présentent l'apparence de l'hypermanganate de potasse.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},572$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre $0^{gr},126$ d'eau et 0,192 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},421$ du même produit m'ont donné 0,574 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

Carbone.......	9,15	»	C^8....	48	9,31
Hydrogène.....	2,45	»	H^{12}...	12	2,32
Arsenic........	»	»	As....	75	14,53
Iode..........	»	73,67	I^3....	381	73,84
				516	100,00

Soumis à l'action de la chaleur, ce composé se dédouble en iodure de méthyle bouillant entre 39 et 40° et en un produit liquide doué d'une odeur forte et fétide qui présente les propriétés de l'iodure de cacodyle. Ce dédoublement fort simple peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{As\,Me^4\,I^3}_{\text{Tri-iodure d'arsenméthylium.}} = \underbrace{2\,Me\,I}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{As\,Me^2 I.}_{\text{Iodure de cacodyle.}}$$

On voit donc que, tandis que le contact de l'iodure de méthyle et du cacodyle détermine à froid la formation d'un produit appartenant à la série de l'arsenméthylium, d'une autre part l'action de l'iode sur l'iodure d'arsenméthylium à des températures élevées nous permet de repasser dans la série du cacodyle avec élimination d'iodure de méthyle.

L'iodure d'arsenéthylium en solution alcoolique étant mélangé à 2 équivalents d'iode donne une poudre noirâtre, qui se redissout à la température de l'ébullition et

s'en sépare par le refroidissement sous la forme d'aiguilles brunes analogues à celles que fournit l'iodure d'arsenméthylium.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},411$ de matière m'ont donné 0,134 d'eau et 0,249 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},408$ du même produit m'ont donné 0,504 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	16,52	»	C^{16}...	96	16,78
Hydrogène.	3,61	»	H^{20}...	20	3,49
Arsenic....	»	»	As...	75	13,11
Iode......	»	66,73	I^3....	381	66,62
				572	100,00

Ce composé fournit à la distillation des résultats comparables à ceux que donne le produit méthylé correspondant :

$$AsE^4I^3 = 2EI + AsE^2I,$$

On obtient de la sorte un iodure du cacodyle éthylique avec élimination d'iodure d'éthyle. La réduction de cet iodure par le zinc permet d'obtenir le cacodyle éthylique doué de toutes les propriétés que lui a reconnues M. Landolt à qui l'on en doit la découverte.

L'iodure d'arsen-diméthyl-diéthylium

$$AsMe^2E^2I$$

se comporte à l'égard de l'iode de la même manière que les précédents, on obtient des cristaux prismatiques de couleur brune, à reflets métalliques, présentant une faible solubilité dans l'alcool froid.

L'analyse de ces cristaux m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},475$ de matière donnent 0,614 d'iodure d'argent, soit 69,85 d'iode.

Le calcul conduit au nombre 70,03, en admettant la formule écrite ci-dessus.

Les composés

$$As Me^3 E I,$$

et

$$As Me E^3 I$$

donnent pareillement avec l'iode des combinaisons cristallines isomorphes avec les précédentes et pour lesquelles on peut admettre une composition parallèle.

Si la distillation du tri-iodure d'arsenméthylium fournit de l'iodure de cacodyle qui rentre dans le groupement plus stable

$$As X^3,$$

avec élimination d'iodure de méthyle, n'est-il pas bien évident que si l'on parvenait à former le penta-iodure

$$As Me^4 I^5,$$

analogue à la combinaison de méthylammonium observée par M. Veltzien, la distillation d'un semblable produit devrait fournir le di-iodure d'arsenmonométhyle

$$As Me I^2,$$

appartenant comme l'iodure de cacodyle au groupement

$$As X^3$$

vers lequel convergent toutes les combinaisons de l'azote, du phosphore et de leurs analogues.

Le tri-iodure de cacodyle

$$As Me^2 I^3,$$

qu'on obtient par l'union directe de l'iode avec le cacodyle, ne devra-t-il pas éprouver un semblable dédoublement sous l'influence de la chaleur? C'est en effet ce que l'expérience vérifie de la manière la plus complète. Qu'on introduise dans une cornue préalablement remplie d'acide carbonique et munie de son récipient un mélange de cacodyle et d'iode dans les rapports de 1 à 3 en équivalents, et qu'on en élève graduellement la température, bientôt une action assez vive se manifestera. Si l'on opère sur des matières pures et bien sèches, il ne reste pas de résidu sensible. Le récipient renferme un liquide jaunâtre assez mobile qui, soumis à la rectification, fournit une proportion assez abondante d'un liquide incolore, très-mobile, doué d'uue odeur éthérée, bouillant vers 40°, qui n'est autre que l'iodure de méthyle.

La température monte ensuite très-rapidement et se fixe vers 240°. Il distille alors un liquide de couleur ambrée, qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline dans laquelle on trouve souvent des prismes d'une grande beauté. Le produit brut étant repris par un mélange d'alcool et d'éther se dissout avec facilité. La liqueur soumise à l'évaporation spontanée laisse déposer de grands cristaux prismatiques qui ne sont autres que le di-iodure d'arsenmonométhyle, ainsi qu'on peut s'en assurer à l'inspection des nombres suivants :

I. $0^{gr},818$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,071 d'eau et 0,107 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},475$ du même produit m'ont donné 0,648 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},446$ d'un second échantillon m'ont donné 0,611 d'iodure d'argent.

IV. $0^{gr},426$ d'un troisième échantillon m'ont donné $0^{gr},581$ d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nom-

bres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone......	3,56	»	»	»
Hydrogène....	0,96	»	»	»
Iode.........	»	73,72	74,03	73,69

et s'accordent avec la formule

$$As(C^2H^3)I^2.$$

En effet, on a

C^2........	12	3,49
H^3........	3	0,87
As........	75	21,80
I^2.........	254	73,84
	344	100,00

La réaction qui donne naissance à ce produit et qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$\underbrace{As(C^2H^3)^2}_{\text{Cacodyle.}} + 3I = \underbrace{C^2H^3I}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{As(C^2H^3)I^2}_{\text{Di-iodure d'arsenmonométhyle.}}$$

est entièrement comparable à celle qu'a signalée M. Bayer relativement à la décomposition qu'éprouve le trichlorure de cacodyle de la part de la chaleur.

Si, au lieu de faire agir 3 équivalents d'iode sur 1 équivalent de cacodyle, on fait intervenir 5 équivalents de cette substance, tout le méthyle se trouve éliminé sous forme d'iodure, et l'on obtient comme produit final du triiodure d'arsenic cristallisé. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{As(C^2H^3)^2}_{\text{Cacodyle.}} + 5I = \underbrace{2(C^2H^3I)}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{AsI^3}_{\text{Tri-iodure d'arsenic.}}$$

Ajoute-t-on au cacodyle des quantités croissantes d'iode

représentées par la série des nombres impairs 1, 3, 5, applique-t-on la chaleur à ces mélanges, on obtient comme produit final un composé de la forme

$$As X^3,$$

qui pour les combinaisons de l'arsenic représente, comme on sait, le groupement le plus stable et vers lequel elles sont toujours ramenées lorsqu'on fait intervenir quelque cause perturbatrice.

Dans le premier cas, l'iode s'ajoute simplement au cacodyle pour former un composé défini qui se dégage sous forme de vapeurs. Dans le second, l'équilibre de la molécule du cacodyle se trouve détruit, une molécule de méthyle est éliminée sous forme d'iodure, tandis qu'il se forme un nouveau produit moins volatil que le précédent et renfermant 2 équivalents d'iode. Enfin dans le troisième cas, tout le méthyle sort de la combinaison et l'on n'obtient plus finalement qu'un composé binaire formé de 1 équivalent d'arsenic et 3 équivalents d'iode : c'est le tri-iodure d'arsenic.

Le triméthylure d'arsenic ou triméthylarsine

$$As Me^3$$

peut également, sous l'influence de quantités croissantes d'iode représentées par la série des nombres pairs 2, 4, 6, donner naissance à des résultats entièrement identiques aux précédents, résultats qui peuvent se formuler de la manière suivante :

$$\underbrace{As(C^2H^3)^3}_{\text{Triméthylarsine.}} + 2I = \underbrace{C^2H^3I}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{As(C^2H^3)^2I,}_{\text{Iodure de cacodyle.}}$$

$$\underbrace{As(C^2H^3)^3}_{\text{Triméthylarsine.}} + 4I = \underbrace{2(C^2H^3I)}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{As(C^2H^3)I^2,}_{\text{Di-iodure d'arsenmonométhyle.}}$$

et

$$\underbrace{As(C^2H^3)^3}_{\text{Triméthylarsine.}} + 6I = \underbrace{3(C^2H^3I)}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{AsI^3}_{\text{Tri-iodure d'arsenic.}}$$

En faisant agir le zinc-méthyle sur les composés précédents, on obtient des résultats inverses, de l'iode se trouve successivement éliminé sous forme d'iodure de méthyle, en même temps qu'on introduit des quantités équivalentes de méthyle jusqu'à ce qu'on soit arrivé finalement à reproduire la triméthylarsine.

On conçoit dès lors qu'en faisant agir le zinc-éthyle sur l'iodure de cacodyle et sur le di-iodure d'arsenmonométhyle, on devra nécessairement engendrer des composés mixtes renfermant à la fois du méthyle et de l'éthyle analogues aux bases ammoniacales de M. Hofmann. L'expérience a pleinement réalisé ces prévisions.

Lorsqu'on fait arriver de l'iodure de cacodyle dans du zinc-éthyle, le mélange s'échauffe assez fortement, et l'on doit opérer avec précaution pour empêcher une réaction trop violente. On continue l'addition progressive de l'iodure en ayant soin de maintenir le zinc-éthyle en excès et de laisser digérer les matières pendant quelque temps au bain-marie dans un tube scellé à la lampe. On traite alors le produit d'abord par de l'eau aiguisée d'acide acétique, puis par une lessive faible de potasse caustique. On obtient de la sorte un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur à la fois nauséabonde et éthérée qui rappelle celle de la triméthylarsine. Desséchée sur des fragments de potasse solide et rectifiée de nouveau, cette substance m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},403$ de matière m'ont donné 0,304 d'eau et 0,527 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},488$ du même produit m'ont donné $0^{gr},367$ d'eau et $0^{gr},638$ d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.......	35,60	35,66	C^8......	48	35,82
Hydrogène.....	8,37	8,34	H^{11}.....	11	8,21
Arsenic........	»	»	As.....	75	55,97
				134	100,00

Projette-on des cristaux de di-iodure d'arsenmonométhyle dans du zinc-éthyle, une action très-vive se manifeste. Afin de la modérer et d'éviter des projections, il faut avoir soin de n'ajouter l'iodure que par très-petites quantités à la fois et maintenir au milieu d'une terrine remplie d'eau froide le vase dans lequel s'accomplit la réaction. On doit aussi, comme dans le cas précédent, avoir la précaution de maintenir le zinc-éthyle en excès et d'achever la réaction dans un tube scellé. Un lavage à l'eau chargée d'acide acétique, un traitement par une lessive alcaline faible, une digestion sur des fragments de potasse caustique et finalement la rectification donnent un produit très-pur.

On obtient de la sorte un liquide incolore, plus dense que l'eau, très-volatil, dont l'odeur, fort désagréable, offre la plus grande ressemblance avec celle de la triméthylarsine. Ce produit dissout d'assez grandes quantités de fleur de soufre, s'échauffe et se prend en une masse cristalline. Cette dernière étant reprise par l'alcool se dissout entièrement et se sépare par l'évaporation sous la forme de magnifiques prismes incolores, isomorphes avec ceux du bisulfure de triméthylarsine. Le chlore, le brome et l'iode s'unissent pareillement avec lui d'une manière directe.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

0^{gr},396 de matière m'ont donné 0,317 d'eau et 0,585 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

			Théorie.	
Carbone......	40,33	C^{4}.....	60	40,54
Hydrogène....	8,89	H^{13}.....	13	8,78
Arsenic.......	»	As.....	75	50,68
			148	100,00

L'arsenic forme donc avec le méthyle et l'éthyle une série de produits entièrement comparables à ceux qu'engendre l'azote et qu'a fait connaître M. Hofmann dans la série de travaux si remarquables qu'il a publiés sur les ammoniaques composées. Nous connaissons en effet, d'après les observations que je viens de rapporter, les produits

$$As\left\{\begin{matrix}Me\\E\\E\end{matrix}\right\},\quad As\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\E\end{matrix}\right\},\quad As\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\Me\end{matrix}\right\},\quad As\left\{\begin{matrix}E\\E\\E\end{matrix}\right\},$$

qui présentent une composition parallèle à celle des bases ammoniacales composées

$$Az\left\{\begin{matrix}Me\\E\\E\end{matrix}\right\},\quad Az\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\E\end{matrix}\right\},\quad Az\left\{\begin{matrix}Me\\Me\\Me\end{matrix}\right\},\quad Az\left\{\begin{matrix}E\\E\\E\end{matrix}\right\}.$$

ACTION DES IODURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE SUR LES PHOSPHURES MÉTALLIQUES.

Les analogies si manifestes qu'on observe entre l'arsenic et le phosphore conduisaient naturellement à penser qu'en faisant agir les iodures de méthyle ou d'éthyle sur les phosphures métalliques, on obtiendrait des résultats comparables à ceux que nous avons signalés précédemment. L'expérience est venue confirmer complétement ces prévisions.

Lorsqu'on verse de l'iodure de méthyle ou son homologue éthylé sur du phosphure de potassium ou de sodium, il ne tarde pas à se manifester une réaction tellement vive, que, si l'on ne prenait pas la précaution d'opérer dans une atmosphère d'un gaz inerte, d'acide carbonique par exemple, les produits formés s'enflammeraient, et l'opérateur courrait risque d'être brûlé. Dans l'action réciproque de l'iodure de méthyle et du phosphure alcalin, il ne se forme pas moins de trois produits, deux liquides, dont l'un, le plus volatil, qui ne jouit pas de la propriété de s'enflammer spontanément à l'air à la température ordinaire, possède les caractères et la composition de la triméthylphosphine, tandis que l'autre, moins limpide, moins volatil, s'enflammant spontanément au contact de l'atmosphère, représenterait le cacodyle de la série du phosphore. Quant à la substance solide et cristallisable qui se forme en proportions assez considérables, surtout lorsqu'on emploie l'iodure méthylique en excès, elle n'est autre que l'iodure de phosphométhylium.

La préparation des phosphures de potassium ou de sodium par l'union directe des éléments qui les constituent présentant quelques dangers, surtout lorsqu'on opère sur des proportions un peu notables de ces matières, nous avons dû rechercher, M. Hofmann et moi, des procédés de préparation plus sûrs et moins dangereux que ceux qui reposent sur l'action réciproque des éthers iodhydriques et des phosphures précédents lorsque nous nous sommes occupés de l'étude des bases phosphorées.

C'est alors que nous avons été conduits à étudier l'action si simple du terchlorure de phosphore sur le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle, réaction féconde, qui permet par un simple phénomène de double décomposition d'obtenir des combinaisons éthylées ou méthylées d'un grand nombre de corps simples, combinaisons qui, toutes les fois qu'elles ne représentent pas l'état de saturation, se comportent à la

manière des corps simples et constituent de véritables radicaux composés.

Les phosphures alcalins pouvant s'obtenir aujourd'hui, grâce aux recherches récentes de M. Vigier, très-facilement, sans danger, et dans un état de division très-considérable, ce qui les rend très-propres à ces réactions, j'ai cru devoir reprendre mes anciennes expériences dans le but de les vérifier et de les compléter.

Le phosphure de sodium peut, suivant M. Vigier, s'obtenir sous forme d'une poudre noire très-ténue en introduisant dans de l'huile de naphte ou de la benzine bien anhydres du phosphore qu'on chauffe légèrement, puis on ajoute successivement des globules de sodium en ayant soin d'écraser la matière à l'aide d'un agitateur à tête plate. Le carbure d'hydrogène étant décanté, ce liquide est remplacé par du sulfure de carbone qui dissout l'excès de phosphore libre dont on enlève les dernières traces au moyen de lavages répétés. On dessèche enfin la poudre au bain-marie dans un courant d'hydrogène jusqu'à disparition complète de sulfure de carbone. La poudre noire étant ainsi purifiée, la cornue qui la renferme étant munie d'un récipient à deux tubulures et l'appareil rempli d'hydrogène ou d'acide carbonique, on fait arriver l'iodure éthylique ou méthylique goutte à goutte au contact du phosphure, de manière à l'humecter complétement. Bientôt le mélange s'échauffe, et par la distillation on recueille dans le récipient un liquide qui s'enflamme spontanément à l'air, et qu'une distillation fractionnée sépare en plusieurs produits. Les propriétés de ces corps m'ayant démontré leur identité complète avec ceux que nous avions étudiés quelques années auparavant, M. Hofmann et moi, je n'ai pas cru devoir en tenter l'analyse. J'ai porté toute mon attention, au contraire, sur les phosphures métalliques.

Un bel échantillon de phosphure de zinc cristallisé (préparé par M. Vigier) a été introduit avec de l'éther iodhy-

drique dans des tubes de verre vert qu'on a chauffés pendant vingt-quatre heures au bain d'huile entre 170 et 180°, après les avoir scellés préalablement à la lampe.

Les tubes ayant été retirés du bain, on en a brisé la pointe après leur complet refroidissement. Une faible quantité de gaz s'en est dégagée. Les tubes renfermaient alors une substance visqueuse que surnageait une couche très-mince d'un liquide incolore et transparent doué d'une grande volatilité. Le contenu des tubes ayant été épuisé par l'alcool bouillant et la dissolution alcoolique évaporée au bain de sable, on a obtenu une masse gommeuse jaunâtre, dépourvue de toute apparence de cristallisation. Cette dernière se dissout dans l'alcool faible, et fournit une liqueur de couleur ambrée, qui, par l'évaporation spontanée sous une cloche, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré, laisse déposer de beaux cristaux jaunâtres qui sont isomorphes avec ceux qu'on obtient dans l'action réciproque de l'éther iodhydrique et de l'arséniure de zinc. Ils présentent en outre une composition analogue, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},360$ de matière m'ont donné $0^{gr},391$ d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},509$ du même produit m'ont donné $0^{gr},218$ d'eau et $0^{gr},406$ d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.......	»	21,75
Hydrogène.....	»	4,75
Iode..........	58,69	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{16}H^{20}PhZnI^2 = Ph(C^4H^5)^4I,ZnI.$$

En effet, on a

C^{16}......	96	22,12
H^{20}......	20	4,61
Ph......	31	7,14
Zn......	33	7,61
I^2.......	254	58,52
	434	100,00

Les cristaux précédents étant traités par une lessive de potasse concentrée et bouillante, laissent séparer une huile pesante qui se concrète par le refroidissement, entraînant avec elle une certaine quantité d'alcali. Pour l'en débarrasser, on réduit cette substance en poudre, puis on l'abandonne pendant quelque temps au contact de l'air afin de carbonater complétement la potasse dont elle est imprégnée. En reprenant le résidu par l'alcool absolu, le carbonate alcalin demeure indissous, tandis que la liqueur filtrée laisse déposer par l'évaporation de beaux prismes incolores qui ne sont autre chose que de l'iodure de phosphéthylium, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},427$ de matière desséchée m'ont donné $0^{gr},287$ d'eau et $0^{gr},546$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},431$ du même produit m'ont donné $0^{gr},369$ d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.......	34,91	»
Hydrogène.....	7,46	»
Phosphore......	»	»
Iode..........	»	46,26

	Théorie.	
C^{16}...........	96	35,04
H...........	20	7 29
P^{20}...........	31	11,31
I............	127	46,36
	274	100,00

La potasse d'où s'est séparé l'iodure de phosphéthylium étant saturée par l'acide chlorhydrique et la liqueur précipitée par le carbonate de soude, il se sépare des flocons blancs gélatineux d'hydrocarbonate de zinc. Les cristaux dont nous venons de signaler la formation dans l'action réciproque de l'éther iodhydrique et du phosphure de zinc constituent donc, comme on le voit, un iodure double à base de zinc et de phosphéthylium, dans lequel ce dernier joue le rôle d'un iodure alcalin.

Si, lorsque après avoir épuisé par l'alcool la matière brute contenue dans les tubes, on évapore la liqueur au bain de sable en consistance sirupeuse et qu'on distille ce produit sur des fragments de potasse caustique, il passe une matière huileuse douée d'une odeur toute spéciale qui présente la composition et les propriétés de la triéthylphosphine; additionnée d'éther iodhydrique, cette huile s'échauffe et se concrète bientôt après. La matière solide étant reprise par l'alcool et la dissolution soumise à l'évaporation, il se sépare de beaux cristaux d'iodure de phosphéthylium, ainsi qu'on peut s'en convaincre au moyen de la détermination d'iode que je vais rapporter.

$0^{gr},463$ de matière m'ont donné $0^{gr},395$ d'iodure d'argent, d'où l'on déduit 46,19 d'iode pour 100 parties de matière. Le calcul donne 46,36.

Si, au lieu d'évaporer la liqueur précédente à siccité pour soumettre à la distillation le résidu solide, on l'abandonne

à l'étuve, on obtient, outre la substance dont je viens de faire connaître la composition et qui forme le produit principal de la réaction, un second composé cristallisant en belles tables qu'on ne rencontre quelquefois qu'en proportions assez minimes, et qu'on peut considérer également comme un iodure double résultant de l'union de 1 équivalent d'iodure de zinc avec 1 équivalent d'iodhydrate de triéthylphosphine.

En effet, l'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,389 de matière m'ont donné 0gr,143 d'eau et 0gr,250 d'acide carbonique.

II. 0gr,400 du même produit m'ont donné 0gr,462 d'iodure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone..........	17,48	»
Hydrogène........	4,07	»
Iode.............	»»	62,39

et s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{16}PhZnI^2 = Ph(C^4H^5)^3, IH, ZnI.$$

En effet, on a

C^{12}.......	72	17,73
H^{16}.......	16	3,94
Ph.......	31	7,63
Zn.......	33	8,13
I^2........	254	62,57
	406	100,00

Par l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et du phosphure de zinc, il se forme donc des composés définis de l'iodure

de zinc avec des combinaisons phosphorées appartenant au groupement

$$PhX^5,$$

et comme, par la distillation de ces composés sur des fragments de potasse solide, il se produit un dédoublement qui donne naissance à de la triéthylphosphine, il s'ensuit qu'on pourrait facilement engendrer cette substance par la distillation du produit brut de la réaction, sans être obligé de préparer préalablement du zinc-éthyle.

Quoique cette méthode soit fort commode et convienne parfaitement lorsqu'on se propose d'obtenir de petites quantités de la base phosphorée, il sera néanmoins toujours préférable de recourir au procédé que nous avons fait connaître, M. Hofmann et moi, toutes les fois qu'on voudra se la procurer en quantités considérables. Il suffit pour cela de préparer la dissolution éthérée de zinc-éthyle qu'on obtient si commodément en faisant agir dans des tubes scellés à la lampe des feuilles minces de zinc découpées en petits fragments avec un mélange d'éther anhydre et d'iodure d'éthyle, et de faire arriver des vapeurs de terchlorure de phosphore dans ce liquide en opérant au milieu d'une atmosphère d'un gaz inerte.

La formation des produits précédents peut facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$4(C^4H^5,I) + PhZn^3 = Ph(C^4H^5)^4I,ZnI + 2ZnI,$$

$$4(C^4H^5,I) + PhZn^3 = Ph(C^4H^5)^3HI,ZnI + 2ZnI + C^4H^4.$$

Le phosphure de cadmium se comporte à l'égard de l'éther iodhydrique de la même manière que l'iodure de zinc. Le résidu de la réaction étant repris par l'alcool fournit une liqueur d'où se séparent des cristaux dont on détermine la purification par l'expression entre des doubles de papier buvard et de nouvelles cristallisations. La matière

solide étant traitée par une solution concentrée de potasse caustique laisse séparer une huile qui se concrète en une masse cristalline présentant toutes les propriétés de l'iodure de phosphéthylium. La liqueur étant évaporée jusqu'à sec laisse un résidu qui, distillé sur des fragments de potasse caustique, fournit une huile volatile qui n'est autre que la triéthylphosphine.

Ces expériences démontrent clairement que l'éther iodhydrique se comporte à l'égard des phosphures de la même manière qu'avec les arséniures, résultat qu'il était facile de prévoir lorsqu'on songe aux analogies étroites qui lient le phosphore à l'arsenic.

L'iodure de méthyle dans son contact avec les phosphures donne des résultats exactement semblables à ceux que nous venons de rapporter. Il se forme comme précédemment des composés doubles dans lesquels l'iodure de phosphométhylium joue le rôle de base, et dont on peut facilement le retirer à l'aide de lessives concentrées dans lesquelles il est insoluble. Distillés sur des fragments de potasse caustique, ces iodures doubles se décomposent et fournissent un liquide très-volatil, dont l'odeur pénétrante est des plus tenaces, et qui bout vers 40° : c'est la triméthylphosphine.

Les résultats précédents établissent un lien de plus entre le phosphore et l'arsenic, corps dont les fonctions chimiques présentent le parallélisme le plus parfait.

Je me suis contenté de constater, dans les circonstances que je viens de rapporter, la formation de la triméthylphosphine et de la triéthylphosphine, des iodures de phosphométhylium et de phosphéthylium, laissant à M. Hofmann le soin de poursuivre l'étude de ces curieux composés, sur lesquels il a publié des recherches si considérables et si pleines d'intérêt. Je n'avais qu'un seul but dans ce travail, c'était de démontrer que le phosphore à la manière de l'arsenic peut former une série de combi-

naisons appartenant aux groupements

$$PhX^3$$

et

$$PhX^5,$$

le dernier présentant une limite de saturation qu'on ne saurait dépasser, le premier nous offrant le maximum de stabilité, par suite la forme vers laquelle sont ramenées toutes ces combinaisons lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur ou de toute autre cause perturbatrice.

Les iodures de phosphométhylium et de phosphéthylium présentant les analogies les plus manifestes avec l'iodure de potassium, le phosphéthylium se plaçant comme intermédiaire entre l'éthylammonium et l'arsenéthylium, je pensais devoir réaliser avec facilité la production de triiodures isomorphes avec les précédents. Malheureusement, au lieu de combinaisons nettement cristallisées, je n'ai pu me procurer que des produits de consistance visqueuse. En ajoutant 2 équivalents d'iode à 1 équivalent d'iodure de phosphéthylium et soumettant le mélange à la distillation, j'ai recueilli de l'iodure d'éthyle et un liquide iodé très-pesant. La faible quantité du produit condensé ne m'a pas permis d'en effectuer une purification satisfaisante.

Une détermination d'iode m'a donné les résultats suivants :

0gr,305 de produit m'ont donné 0gr,328 d'iodure d'argent, soit 58,1 d'iode.

En admettant dans les circonstances précédentes la formation du composé

$$C^8H^{10}PhI = Ph(C^4H^5)^2I,$$

correspondant au cacodyle éthylique, on obtiendrait le nombre 58,79.

L'action d'un excès d'iode détermine l'élimination com-



plète de l'éthyle sous forme d'iodure, et l'on obtient finalement de l'iodure de phosphore.

L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine étant susceptibles d'engendrer des composés de la forme

$$RX^5,$$

et l'expérience nous permettant de réaliser la formation de produits renfermant 4 équivalents de méthyle, d'éthyle ou de tout autre radical associés à une molécule de chlore, d'iode, de soufre ou d'oxygène, on pouvait espérer obtenir des composés analogues aux précédents dans lesquels l'équivalent de chlore ou d'iode serait remplacé par un nouvel équivalent de méthyle ou d'éthyle. La difficulté consistait à déterminer les conditions dans lesquelles l'équilibre fût possible. On sait par exemple que, tandis qu'on peut non-seulement isoler le perchlorure de phosphore, mais même le distiller et le soumettre à des températures bien supérieures à celle de son point d'ébullition sans lui faire éprouver la plus légère altération, le perchlorure d'antimoine éprouve une décomposition graduelle lorsqu'on le distille, tendant à repasser à l'état de terchlorure qui présente un équilibre beaucoup plus stable, et qu'on n'a pu jusqu'à présent déterminer la production des composés correspondants dans la série de l'azote et de l'arsenic.

L'existence de composés éthylés ou méthylés analogues ne présentant rien d'improbable, je me suis demandé si par l'action réciproque de l'iodure d'arsenméthylium et du zinc-méthyle on ne pourrait pas obtenir le quintiméthylure

$$AsMe^5.$$

En conséquence, j'ai introduit une certaine quantité de

zinc-méthyle dans une petite cornue de verre préalablement remplie d'acide carbonique, et j'ai laissé tomber successivement, par la tubulure, des cristaux d'iodure d'arsenméthylium. A peine ces corps sont-ils en contact, qu'une action très-vive se manifeste, de l'iodure de zinc prend naissance et des bulles gazeuses se dégagent. En soumettant le mélange à la distillation, j'ai recueilli dans le récipient, que j'avais pris soin de refroidir, un liquide dont l'odeur rappelait celle de la triméthylarsine.

Ce produit ne présentait pas de température d'ébullition constante. Soumis à une nouvelle rectification, plus des quatre cinquièmes ont passé vers 70°, et consistaient en triméthylarsine pure. Les dernières portions présentaient très-sensiblement la composition du quintiméthylure d'arsenic, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},426$ de matière m'ont donné $0^{gr},392$ d'eau et $0^{gr},613$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},467$ du même produit m'ont donné $0^{gr},436$ d'eau et $0^{gr},671$ d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	39,24	39,18	C^{10}....	60	40,0
Hydrogène...	10,21	10,14	H^{15}....	15	10,0
Arsenic......	»	»	As....	75	50,0
				100	100,0

Le défaut de carbone qu'on observe ici tient évidemment à la difficulté qu'on éprouve de priver entièrement ce produit des dernières traces de triméthylarsine, difficulté qui se trouvait encore augmentée par la petite quantité de matière que j'avais à ma disposition. Du reste les réactions qui vont

suivre établissent bien plus nettement que les analyses précédentes la composition véritable de cette substance.

Fait-on agir en effet de l'iode avec précaution sur ce produit, il se décolore, de l'iodure de méthyle se dégage, et l'on obtient une substance soluble dans l'eau, cristallisable en cubes par l'évaporation, et présentant les propriétés de l'iodure d'arsenméthylium.

Cette réaction fort simple peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$As(C^2H^3)^5 + 2I = C^2H^3I + As(C^2H^3)^4I.$$

L'action de l'acide chlorhydrique fournit des résultats analogues. En effet, on a

$$As(C^2H^3)^5 + HCl = C^2H^4 + As(C^2H^3)^4Cl.$$

Ce produit, qui ne se forme dans les circonstances précédentes qu'en proportions très-minimes, représenterait donc la combinaison au maximum de saturation.

Incapable de s'unir au chlore, à l'iode, à l'oxygène, comme tout composé qui a atteint cette limite, il se dédoublerait sous l'influence de ces agents en régénérant des composés du même type.

Il est très-instable, résultat auquel on devait s'attendre et qui nous explique comment, dans l'action réciproque de l'iodure d'arsenméthylium et du zinc-méthyle, il ne se forme presque exclusivement que de la triméthylarsine.

L'iodure de stibméthylium m'a fourni des résultats entièrement analogues dans son contact avec le zinc-méthyle. Le principal produit de la réaction est la triméthylstilbine; le quintiméthylure d'antimoine ne se forme comme précédemment qu'en proportions très-minimes. Cette observation est entièrement d'accord avec celle qu'a publiée récemment M. Buckton dans le *Quarterly Journal of the Chemical Society*.

N'est-ce pas un fait bien digne de remarque qu'un radical simple, tel que l'arsenic, qui possède la propriété de former des acides et qui la conserve après s'être associé successivement 1 et 2 molécules de méthyle, engendre par son union avec 4 molécules de ce même corps un radical complexe susceptible de former avec l'oxygène une base qui par son énergie peut rivaliser avec les alcalis, pour donner finalement naissance, par la fixation d'une cinquième molécule de méthyle, à un composé complétement dépourvu de la propriété de contracter des combinaisons.

En voyant un radical simple acidifiable (arsenic) et les divers carbures d'hydrogène homologues (méthyle, éthyle, etc.) former par leur association une série de composés qui possèdent d'une manière si complète les caractères des métaux alcalins, et nous offrir à leur égard des fonctions si éminemment semblables, que leur histoire est entièrement calquée sur celle de ces métaux, n'est-on pas tenté de se demander si ces derniers n'auraient pas également une nature complexe, les éléments qui les constituent étant réunis avec une telle énergie, que les forces dont nous pouvons disposer sont insuffisantes pour en amener la séparation?

L'histoire des combinaisons formées par l'étain avec le méthyle et l'éthyle nous amènerait à des conclusions toutes semblables.

Les radicaux

$$AsMe^4$$

et

$$AsE^4,$$

dont les poids atomiques 135 et 191 sont sensiblement égaux à trois fois et demie et à cinq fois celui du potassium, formant des oxydes comparables à la potasse, on s'explique dès lors facilement comment le nouveau métal découvert

par MM. Kirchhoff et Bunsen, le *cœsium*, quoique possédant un poids atomique 123,35 en dehors de proportion de ceux des métaux de ce groupe, forme comme eux avec l'oxygène un alcali des plus puissants.

Nous sommes habitués à voir les métaux dont l'équivalent est le plus faible, posséder des propriétés électropositives très-énergiques, tandis que ceux dont le poids atomique est très-élevé, présentent une grande tendance à former des oxydes, des sulfures, des chlorures acides, ce qui les rapproche des métalloïdes; néanmoins le plomb et l'argent, dont le poids équivalent est fort élevé, forment par leur union avec l'oxygène des composés doués d'un pouvoir basique assez considérable pour neutraliser les acides les plus énergiques.

Chaque corps simple possède donc en propre une tendance spéciale entièrement indépendante du poids de son équivalent.

Les uns, ceux qu'on a rangés dans la catégorie des métalloïdes, ont une grande disposition à se suroxyder pour former des acides énergiques (soufre, phosphore, arsenic). Ceux qui constituent le groupe des métaux tendent à former des composés dont les moins oxygénés sont les plus stables. Chez ces composés se révèle, à l'encontre des précédents, une tendance basique qui acquiert une puissance de plus en plus considérable, à mesure qu'on marche vers le potassium, ainsi qu'on l'observe à l'égard de ceux qu'on désigne sous le nom de *métaux alcalins*. Sans pouvoir nous expliquer ces aptitudes que possèdent les corps simples à former des acides ou des bases, nous constaterons seulement que chez ceux d'une même famille la tendance électropositive s'accroît à mesure que le poids de l'équivalent augmente, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'inspection du tableau suivant :

Soufre. . . . *Sélénium*. .	Forment avec l'oxygène des acides tr.-énergiques.
Tellure. . .	Forme avec l'oxygène des acides faibles.
Phosphore. *Arsénic*. . .	Forment avec l'oxygène des acides tr.-énergiques.
Antimoine.	Acide faible, oxyde indifférent.
Bismuth. . .	Acide très-faible, oxyde plus basique que le précédent.
Calcium. .	Base forte.
Strontium.	Base plus forte.
Barium. . .	Base plus forte.
Lithium. . .	Base forte.
Sodium. . .	Base plus forte.
Potassium.	Base plus forte.

J'ai, je crois, suffisamment établi dans les recherches qui précèdent que tout corps simple étant susceptible par son union avec d'autres êtres également simples d'engendrer un nombre très-restreint de combinaisons, il existait pour chacun d'eux une limite de saturation qu'on ne saurait dépasser dans les diverses circonstances où les substances qui concourent à la formation de ces combinaisons ont pu se trouver placées. Cette combinaison limite que chaque corps simple peut former, n'est pas toujours celle qui présente le maximum de stabilité, comme on pourrait le démontrer par de nombreux exemples, et souvent même pour des corps de la même famille, on obtient des résultats inverses.

L'arsenic, par exemple, forme avec l'oxygène deux composés : l'acide arsénieux et l'acide arsénique, qui appartiennent aux deux groupements

$$AsX^3$$

et

$$AsX^5.$$

Or on ne saurait réaliser la formation de composés appartenant au second groupement avec le chlore, le brome, l'hydrogène, etc., et lorsqu'on examine les combinaisons oxygénées, on reconnaît bientôt que ce second groupement est moins stable que le premier, puisque sous l'influence de la chaleur il tend à y revenir en abandonnant deux molécules d'oxygène.

Pour le phosphore, corps qui présente avec l'arsenic des analogies tellement étroites, qu'on tendrait à les confondre, c'est précisément l'inverse qu'on observe, l'acide phosphoreux laissant dégager du phosphore pour repasser à l'état d'acide phosphorique.

Le terme le plus stable de chaque série que forme un corps simple par son union avec d'autres corps simples pouvant, s'il ne présente pas la limite de saturation, fixer un certain nombre d'équivalents du second corps auquel il est uni pour atteindre cette limite ou de tout autre corps simple pour engendrer des composés de nature analogue, constitue, toutes les fois qu'il peut passer dans une série de combinaisons définies et en ressortir sans éprouver d'altération, ce qu'on appelle un *radical* et joue dès lors exactement le rôle que nous présentent les éléments.

L'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, le cyanogène, etc., corps qui n'ont pas atteint la limite de saturation, peuvent fixer 1 équivalent d'oxygène ou de chlore pour former les acides carbonique, sulfurique, cyanique ou l'acide chlorocarbonique, l'acide chlorosulfurique et le chlorure de cyanogène, composés dans lesquels ils jouent le rôle de combustible ou d'élément électropositif. Comme sous l'influence d'autres corps doués d'affinités prépondérantes pour ce chlore ou cet oxygène, on peut mettre en liberté l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux ou le cyanogène parfaitement intacts, les fonctions de ces corps seront évidemment comparables à celles des éléments proprement dits, dont ils diffèrent toutefois en ce que par les moyens d'action dont

nous disposons nous pouvons établir leur nature complexe.

Les symboles

$$CO, \quad SO^2, \quad AzC^2$$

par lesquels on exprime la composition des trois corps dont nous venons de parler, représentant 2 volumes, pourront, à la manière des substances élémentaires, remplacer 2 volumes d'hydrogène dans un grand nombre de combinaisons pour engendrer les produits les plus divers qui conserveront le même groupement mécanique que la substance primitive, mais qui nous offriront des propriétés très-différentes; résultat facile à comprendre si l'on songe à la différence qu'on observe entre les fonctions de ces corps et celles de l'hydrogène auquel ils se substituent. C'est ainsi que, si dans la double molécule d'ammoniaque on remplace 4 volumes d'hydrogène par 4 volumes d'oxyde de carbone, on donnera naissance à l'urée

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

qui non-seulement ne présente plus que le caractère d'une base faible, mais qui même est susceptible de former avec les oxydes basiques de véritables combinaisons; tandis qu'en remplaçant dans cette double molécule d'ammoniaque ces 4 volumes d'hydrogène par 4 volumes d'éthylène ou d'un quelconque de ses homologues, corps dont les fonctions chimiques sont comparables à celles de l'hydrogène, on engendrera des bases puissantes comme l'ammoniaque elle-même, fonctionnant d'une manière identique, et dont la composition est exprimée par la formule générale

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^{2m}H^{2m})'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

L'introduction dans un composé de divers carbures d'hy-

drogène, et notamment de ceux qu'on désigne sous le nom de *radicaux alcooliques*, à la place de quantités équivalentes d'hydrogène, donne, en effet, naissance à des produits dans lesquels les propriétés fondamentales de la substance primitive sont entièrement respectées; celles-ci sont souvent même exaltées, résultat qu'on n'eût pù prévoir à priori. C'est ainsi que tandis que l'hydrogène phosphoré ne manifeste que des propriétés basiques à peine perceptibles, la triméthylphosphine et la triéthylphosphine, qui en dérivent par la substitution du méthyle et de l'éthyle à l'hydrogène, jouissent de propriétés basiques très-prononcées.

Ces radicaux alcooliques paraissent en outre avoir une plus grande aptitude que l'hydrogène à s'unir aux radicaux simples. C'est ainsi que l'arsenic et l'antimoine sont susceptibles de former avec ces radicaux des composés qui se rapportent au groupement

$$RX^5,$$

tandis que l'hydrogène ne paraît pas jouir de cette propriété dans les diverses conditions où l'on a jusqu'à présent tenté l'expérience.

Le plomb, l'aluminium et surtout l'étain forment avec ces radicaux alcooliques des combinaisons nombreuses et dont la réalisation peut s'effectuer facilement, tandis que nous ne connaissons aucun composé de l'hydrogène avec ces métaux.

L'étude des composés formés par les divers corps simples avec les différents radicaux alcooliques fait donc ressortir d'une manière bien plus nette que celle des combinaisons hydrogénées les analogies sur lesquelles on s'était à bon droit fondé pour les grouper en familles naturelles.

Les quatre corps qui composent le groupe dont l'azote occupe la tête, nous offrent une démonstration des plus évidentes de ce fait.

Ces quatre corps engendrent, comme on sait, des composés assez nombreux, qui nous présentent dans leur comparaison des anomalies très-fréquentes. Tels sont les produits formés par l'oxygène, le chlore et l'iode, à l'égard desquels nous observons les dissemblances les plus frappantes. Mettons-nous au contraire ces quatre corps en rapport avec les radicaux alcooliques, tous quatre tendront à former des composés doués des analogies les plus étroites qui tous appartiennent au groupement

$$RX^5,$$

lequel, sous l'influence d'une foule de causes perturbatrices, tend à revenir au groupement

$$RX^3,$$

qui, dans le cas particulier des corps que nous considérons, présente le maximum de stabilité.

C'est ainsi que les composés de la forme

$$R(C^{2m}H^{2m+1})^4 Cl \text{ (1)}$$

et

$$R(C^{2m}H^{2m+1})^4 O, HO$$

se dédoublent par la distillation en

$$R(C^{2m}H^{2m+1})^3 + C^{2m}H^{2m+1}Cl$$

et

$$R(C^{2m}H^{2m+1})^3 + C^{2m}H^{2m} + 2HO$$

ou

$$R(C^{2m}H^{2m+1})^3 + C^{2m}H^{2m+2}O^2.$$

Il est en outre fort remarquable de voir les composés de cette famille qui correspondent au groupement

$$RX^2,$$

présenter une telle affinité pour l'oxygène, qu'ils prennent

(1) R représentant de l'azote, du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine.

feu dès qu'on les expose au contact de l'atmosphère même à la température ordinaire; tels sont les composés

$$PhH^3, \quad PhE^3, \quad AsMe^3, \quad etc.$$

Nous ne connaissons pas de correspondant hydrogéné ou méthylé dans la série de l'azote; mais le bioxyde qui appartient au même groupement, et qu'on peut considérer comme étant l'équivalent des composés précédents, s'empare subitement de l'oxygène atmosphérique pour donner naissance aux vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique.

Je me suis borné dans ce travail à faire connaître l'existence de composés fort simples entièrement comparables par leur constitution aux binaires qui nous sont les plus familiers, et qu on peut en faire dériver à l'aide des procédés si simples de la double décomposition. M. Hofmann ayant poursuivi dans une série de Mémoires de la plus haute importance l'étude des produits qui naissent du contact de ces composés avec divers réactifs, j'ai cru devoir m'abstenir de m'engager dans un champ où il n'a laissé que bien peu de choses à glaner; mon but unique en entreprenant ces recherches était d'établir le mécanisme de la formation de ces produits si divers et d'expliquer leur rôle qui paraît si singulier lorsqu'on ne les considère que superficiellement, et qui devient si simple et si facile à comprendre quand on prend la peine d'étudier ces phénomènes avec quelque attention.

Je démontrerai prochainement que l'étude des combinaisons formées par le méthyle et l'éthyle avec le soufre et ses congénères (sélénium, tellure) amène à des conclusions toutes semblables à celles que nous avons tirées de l'examen des composés dont je viens de tracer l'histoire.

SUR LES COMBINAISONS FORMÉES PAR LES BROMURES MÉTALLIQUES AVEC L'ÉTHER;

PAR M. J. NICKLÈS.

Aux combinaisons que les bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic sont aptes à former avec l'éther et l'alcool et que j'ai fait précédemment connaître (*Annales de Chimie*, t. LXII, p. 230), il faut ajouter les suivantes qui sont du même ordre et qui partagent les propriétés générales des premières, sauf toutefois que l'acide sulfhydrique ne précipite que celles dont le métal est sulfurable dans une dissolution acide.

Parmi les exceptions figure, tout d'abord, l'éther *bromo-aluminique* qui s'obtient facilement en traitant l'éther anhydre par du brome et de la limaille d'aluminium. L'attaque se fait avec une grande énergie, et pour la modérer, il est nécessaire de plonger le ballon dans l'eau froide; on ne tarde pas à obtenir les deux couches caractéristiques : l'éther cherché se trouve dans la couche inférieure.

De tous ceux que j'ai obtenus, c'est le seul qui soit volatil sans décomposition notable; en ne recueillant que les derniers produits de la distillation, on obtient un sublimé jaune, très-fusible, très-déliquescent, qui devient blanc sous une cloche et sur l'acide sulfurique, et qui se dissout imparfaitement dans l'eau, en laissant, à la longue, un dépôt d'alumine hydratée.

2gr,163 ont donné :

$CO^2 = 1,001 = 0,273, \quad = 12,62$ p. 100 C,

$HO = 0,542 = 0,0602, \quad = 2,78$ p. 100 H.

La formule

$$Br^3Al^2 + 2C^4H^5O$$

exige

	Calculé.		Trouvé.
Br^3Al^2......	268		
C^8.......	48	14,03	12,62
H^{10}......	10	2,63	2,78
O^2.......	16		
	342		

Cette formule rappelle donc celle des éthers bromo-métalliques que j'ai fait précédemment connaître. De même qu'eux, l'éther de l'aluminium désorganise la cellulose; le papier qui avait servi à le filtrer a été transformé par lui, en peu de jours, en glucose. Est-ce le brome lui-même qui occasionne cette transformation, ou bien ne la produit-il que médiatement en ce qu'il constitue une source d'acide bromhydrique qui peut se dégager à l'état naissant? C'est ce que je ne saurais décider.

J'ai obtenu aussi un éther *iodo-aluminique*, toujours en procédant par voie indirecte.

L'éther *bromo-stannique* désorganise également la substance ligneuse. Cet éther est moins stable que celui du bromure d'aluminium et se réduit, assez promptement, en bromure d'étain. Il cristallise dans son eau mère par refroidissement; les cristaux sont déliquescents, ils se subliment dans le flacon même, à la manière de l'éther chloro-stannique de M. Kuhlmann. Ils se décomposent à chaud; l'éther et le bromure d'étain se dégagent séparément; ce dernier se condense en beaux prismes qui paraissent appartenir au système hexagonal. L'éther bromo-stannique est très-soluble dans l'eau, tout comme le bromure d'étain, et l'un et l'autre tournoient avec force à la surface de ce liquide avant de se dissoudre.

$2^{gr},086$ ont donné $0^{gr},595$, $SnO^2 = 0,464$ $Sn = 22,24$ p. 100.

La formule

$$Br^2Sn + C^4H^6O$$

exige

$$Sn = 22,74 \text{ p. } 100.$$

Les éthers *bromo-zincique* et *bromo-cadmique* offrent peu de stabilité; leur formation se complique de celle de l'hydrocarbure de brome; ils fument à l'air, se dissolvent dans l'eau et communiquent à celle-ci toutes les propriétés des sels de zinc ou de cadmium.

Le nickel, le cobalt et le cuivre ne s'attaquent que peu et à la longue; la couche inférieure se compose, en majeure partie, d'hydrocarbure de brome.

Mais le fer est énergiquement attaqué par l'éther bromuré; il se produit un éther *bromo-ferrique*, d'un rouge intense, qui se décompose par la chaleur. Il se dissout dans l'eau, qu'il colore en jaune plus ou moins foncé; la dissolution possède les propriétés des sels ferriques.

Dans les mêmes circonstances, le mercure donne promptement lieu à deux couches; l'éther *bromo-mercurique*, qui se trouve dans la couche inférieure, se décompose en peu de temps et abandonne une cristallisation de bromure de mercure, d'ailleurs assez soluble dans l'éther et régénérant les deux couches avec lui.

Les eaux mères dans lesquelles le bromure de mercure excédant s'est déposé, possèdent une composition définie qui cadre avec la formule

$$BrHg + 3C^4H^6O,$$

à en juger par les résultats fournis par le dosage du mercure (34,21 p. 100 de Hg; la formule exige 34,37).

L'or et le palladium se dissolvent un peu; le liquide

rouge qui se forme à cette occasion est, en majeure partie, de l'hydrocarbure de brome.

Le platine n'est pas altéré.

L'argent est attaqué peu à peu et se transforme en bromure d'argent, qui reste à l'état de poudre blanche au fond du vase.

Le plomb se combine plus rapidement et forme, au bout de quelques heures, du bromure de plomb (1). Comme il est assez soluble dans l'eau bouillante, on peut ainsi, en très-peu de temps, obtenir une abondante cristallisation de ce bromure.

L'éther n'en dissout rien, pas plus que l'alcool; le bismuth étant soluble dans ces conditions, on pourra probablement tirer parti de ce fait dans l'analyse des alliages de bismuth et d'antimoine: c'est un point que je me propose d'examiner.

Un autre point sur lequel j'ai à appeler l'attention, c'est qu'il n'est pas indifférent de projeter le métal dans l'éther bromuré ou de le plonger d'abord dans le brome et d'ajouter ensuite l'éther; l'attaque se fait bien mieux dans le premier cas que dans le second, et il y a tel métal, par exemple le cadmium ou le mercure, qui donne promptement lieu aux deux couches lorsqu'on verse le brome sur le métal trempé dans l'éther, tandis que, par l'opération inverse, les deux couches ne se produisent qu'au bout de quelques heures.

Cette attitude des métaux à l'égard du brome rappelle la passivité du fer, du nickel et du cobalt (*Journal de Pharmacie,* t. XXV, p. 206) en présence de l'acide azotique fumant. C'est un fait tout nouveau, intéressant un grand nombre de corps simples, et que je m'efforcerai d'approfondir dans un prochain travail.

---

(1) J'ai pu ainsi, en très-peu de temps, préparer une notable proportion de ce bromure.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur les relations chimiques qui existent entre la guanine, la xanthine, la théobromine, la caféine et la créatinine; par M. A. Strecker (1).

On n'a découvert jusqu'ici qu'un petit nombre de relations chimiques entre les divers matériaux azotés de l'urine que l'on doit envisager comme les derniers produits des métamorphoses des substances azotées dans l'organisme. Les travaux de MM. Liebig et Wöhler ont signalé, à la vérité, des rapports évidents entre l'acide urique et l'urée d'une part, entre l'allantoïne et l'acide urique de l'autre. Mais la créatinine, la xanthine, la guanine et le glycocolle (ou l'acide hippurique qui le renferme), tous éléments normaux de l'urine de différents animaux, n'ont montré aucune relation entre eux ou avec l'acide urique. Il y avait là un vaste champ de recherches, et la découverte de la transformation de la guanine en xanthine a été un premier pas dans cette voie, que l'auteur a poursuivie depuis avec succès (2).

Préparation de la guanine. — On délaye le guano dans l'eau et on y ajoute peu à peu un lait de chaux, on chauffe à l'ébullition et on passe la liqueur brune à travers une étamine. On répète ce traitement aussi longtemps que

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 151. (Nouvelle série, t. XLII, mai 1861.)

(2) A. STRECKER, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 347.

la liqueur se colore encore, et on réussit ainsi à dissoudre la matière colorante avec de grandes quantités d'ammoniaque, d'acides volatils et d'autres substances indéterminées. Le résidu renferme la guanine et l'acide urique. On l'épuise à plusieurs reprises par une dissolution bouillante de carbonate de soude, aussi longtemps que les liqueurs donnent un précipité avec l'acide chlorhydrique.

On réunit ensuite les solutions, on y ajoute d'abord de l'acétate de soude, puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction fortement acide. La guanine et l'acide urique se précipitent. On lave le précipité à l'eau et on le reprend ensuite par l'acide chlorhydrique moyennement étendu d'eau et bouillant, on filtre et on évapore jusqu'à cristallisation. Les cristaux de chlorhydrate de guanine qui se séparent renferment toujours de l'acide urique. On en isole la guanine par l'ébullition avec de l'ammoniaque étendue, et on la dissout ensuite dans l'acide nitrique concentré qui détruit l'acique urique. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux à peine colorés en jaune de nitrate de guanine pur.

En traitant ce nitrate par un excès d'ammoniaque on obtient de la guanine à peine colorée en jaune.

Combinaisons de la guanine. — Lorsqu'on ajoute une solution de nitrate d'argent à une solution de nitrate de guanine, on obtient immédiatement un abondant précipité floconneux, qui se dissout dans l'acide nitrique concentré et bouillant, et s'en dépose rapidement et presque complétement par le refroidissement en aiguilles fines et incolores. Ce corps renferme $C^{10}H^5Az^5O^2, AgO, AzO^5$.

La guanine se dissout en assez grande quantité dans l'eau de baryte bouillante. Par le refroidissement, il se sépare des aiguilles incolores qui deviennent opaques, au-dessus de l'acide sulfurique, en perdant de l'eau. Ces cristaux renferment $C^{10}H^3Ba^2Az^5O^2$. La sarcine (hypoxanthine) et la xanthine forment des combinaisons analogues.

Décomposition de la guanine par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. — Lorsqu'on délaye la guanine dans l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,10 et qu'on ajoute peu à peu des cristaux de chlorate de potasse, en attendant pour faire une nouvelle addition que les cristaux précédents aient complétement disparu, on observe une réaction lente accompagnée d'un faible dégagement de gaz. La guanine non dissoute disparaît peu à peu, et lorsque la solution est complète, on cesse d'ajouter du chlorate. Par une évaporation ménagée de la liqueur, on obtient des cristaux d'un acide identique, par ses propriétés et sa composition, à l'acide parabanique $C^6H^2Az^2O^6$.

Les eaux mères, d'où l'acide parabanique s'est déposé, renferment, indépendamment d'autres corps, une base nouvelle, *la guanidine.* Le traitement suivant convient pour isoler les divers produits de la réaction.

Les eaux mères dont il s'agit sont étendues d'eau, mises en digestion à une douce chaleur avec du carbonate de baryte jusqu'à ce qu'elles soient complétement neutres, et mélangées ensuite avec de l'alcool absolu tant qu'il se forme un précipité. Ce précipité renferme, indépendamment du carbonate de baryte en excès, de l'*oxalurate de baryte* $BaO, C^8H^3Az^2O^7$, du *chlorure de barium* et de la *xantine barytique.* En le traitant par l'eau froide, on enlève le chlorure de barium. L'eau bouillante dissout l'oxalurate, qui se dépose par le refroidissement en lamelles incolores entrelacées en étoiles. La xanthine barytique reste. En la dissolvant dans l'acide nitrique et en ajoutant à la solution du nitrate d'argent, on obtient un précipité soluble dans l'acide nitrique étendu bouillant et qui se dépose par le refroidissement sous la forme caractéristique du nitrate de xanthine argentique.

La solution séparée du précipité a été évaporée à siccité au bain-marie et le résidu a été épuisé à chaud par l'alcool absolu. Il s'est dissous en grande partie, sauf une certaine

quantité de chlorure de barium et d'oxalurate de baryte.

L'alcool ayant été évaporé au bain-marie, il est resté un chlorhydrate qu'on a converti en sulfate en le faisant digérer avec du sulfate d'argent. L'excès de ce dernier sel a été précipité exactement par du chlorure de barium et la liqueur filtrée a été concentrée au bain-marie. L'addition d'alcool absolu a déterminé la précipitation d'un sel d'abord visqueux, mais qui est devenu bientôt cristallin. C'est le *sulfate de guanidine*. Les liqueurs alcooliques réunies ont donné à l'évaporation une petite quantité d'*urée*.

Guanidine.— Ce corps est une base puissante qui donne avec la plupart des acides des sels neutres et cristallisables. On l'obtient en traitant la solution du sulfate par de l'eau de baryte, et en évaporant la liqueur filtrée dans le vide. La guanidine reste sous la forme d'une masse cristalline caustique qui attire l'humidité et l'acide carbonique de l'air et tombe en déliquescence.

En saturant la base par l'acide chlorhydrique et en ajoutant du chlorure de platine, on obtient le sel double de platine en cristaux grenus, solubles dans l'eau bouillante et se déposant par le refroidissement en aiguilles jaunes, quelquefois en petits prismes orangés. Ce sel renferme

$$C^2H^5Az^3, HCl, PtCl^2.$$

Lorsqu'on abandonne la solution de guanine à l'air ou qu'on décompose le sulfate de guanidine par le carbonate de baryte et qu'on évapore la solution, on obtient le *carbonate de guanidine* sous forme d'octaèdres ou de prismes à base carrée. Ce sel est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il possède une forte réaction alcaline, et sa solution précipite en blanc les sels de chaux, de baryte ou d'argent, comme un carbonate alcalin. Les cristaux sont inaltérables à l'air et ne perdent rien à 125°. Ils renferment,

$$C^2H^3Az^3, HO, CO^2,$$

En saturant le carbonate de guanadine par l'acide oxalique et en ajoutant à la solution neutre autant d'acide oxalique qu'elle en renferme déjà, on obtient un *oxalate acide de guanidine* sous forme de cristaux incolores difficilement solubles dans l'eau froide et renfermant

$$C^2H^5Az^3, C^4H^2O^8 + 2\,Aq.$$

Le sulfate de guanidine se présente sous forme de cristaux très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Le chlorhydrate cristallise difficilement en fines aiguilles. Le nitrate forme des prismes incolores, difficilement solubles dans l'eau froide. Chauffé avec de l'acide nitrique en excès, il paraît se convertir en nitrate d'urée.

Il résulte de ce qui précède que les produits principaux de l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur la guanidine sont l'acide parabanique et la guanidine.

Ces produits prennent naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^5Az^5O^2}_{\text{Guanine.}} + 2\,HO + 6O = \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}} + \underbrace{C^2H^5Az^3}_{\text{Guanidine.}} + 2\,CO^2.$$

La formation de la xanthine, qui ne prend naissance qu'en petite quantité, a lieu selon l'équation suivante :

$$C^{10}H^5Az^5O^2 + 3O = C^{10}H^4Az^4O^4 + HO + Az.$$

La constitution de la guanidine peut être exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2Az \\ H^5 \end{matrix}\right\} Az^2 = \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^2Az \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az, \\ \left.H^3\right\} Az, \end{matrix}$$

d'après laquelle elle renfermerait les éléments de l'ammoniaque et de la cyanamide. On connaît déjà des combinai-

sons analogues. Ainsi la méthyluramine que M. Dessaignes a obtenue en faisant réagir des corps oxydants sur la créatine, peut être envisagée comme la combinaison méthylée de la guanidine. Sa formule

$$C^4H^7Az^3$$

peut être écrite

$$\left.\begin{matrix} C^2Az \\ C^2H^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Mais voici une autre relation entre la guanine et la créatine. Cette dernière substance peut donner un corps correspondant à l'acide parabanique, un *acide méthylparabanique,* qui paraît avoir été entrevu par M. Liebig et que M. Dessaignes a obtenu et analysé. La formule

$$C^8H^4Az^2O^6,$$

que ce dernier chimiste attribue à cet acide, peut être écrite

$$\left.\begin{matrix} C^4O^4 \\ C^2O^2 \\ H.C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az^2,$$

si l'on envisage l'acide parabanique lui-même comme renfermant

$$\left.\begin{matrix} C^4O^4 \\ C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Comme la créatine se dédouble avec l'hydrate de baryte en urée et en sarcosine, et que la sarcosine n'est autre chose que du méthylglycocolle, on peut envisager la créatine comme formée de cyanamide et de méthylglycocolle et

exprimer sa constitution par la formule (1)

$$\left.\begin{matrix} C^2Az \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ C^2H^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az \\ O^2 \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2Az \\ C^4H^2O^2 \\ C^2H^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az^2, \\ O^2. \end{matrix}$$

La formule de la créatinine devient alors

$$\left.\begin{matrix} C^2Az \\ C^4H^2O^2 \\ C^2H^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2,$$

et celle de la guanine

$$\left.\begin{matrix} C^4Az^2 \\ C^2Az \\ C^4H^2O^2 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Décomposition de la guanine par l'acide nitreux. — J'ai fait voir, il y a quelque temps, que la guanine se convertit dans cette réaction en xanthine et en une combinaison nitrée, qui donne également de la xanthine sous l'influence des agents réducteurs. J'ai modifié depuis le procédé que j'avais indiqué pour la préparation de la xanthine. Le voici tel que je l'exécute aujourd'hui.

La solution de guanine dans l'acide nitrique concentré est portée à l'ébullition et additionnée de nitrite de potasse, jusqu'à ce qu'il se manifeste un fort dégagement de vapeurs rouges ; la solution est mélangée avec une grande quantité

(1) Depuis la publication de ce Mémoire, M. Strecker, guidé par les vues énoncées ci-dessus sur la constitution de la créatine, a réussi à produire artificiellement un homologue de cette substance en ajoutant les éléments de la cyanamide à ceux du glycocolle. Ces deux corps se combinent directement en formant le composé $C^6H^7Az^3O^4$ dont les propriétés présentent une analogie frappante avec celles de la créatine, et que l'auteur espère pouvoir convertir en cette dernière substance. (*Comptes rendus*, t. LII, p. 1210.) A. W.

d'eau et la substance jaune précipitée est lavée à l'eau, puis dissoute dans l'ammoniaque.

On ajoute à la liqueur une solution de sulfate ferreux, jusqu'à ce que le précipité d'hydrate ferrique qui se forme d'abord soit remplacé par un précipité noir d'oxyde ferroso-ferrique. On filtre ensuite la liqueur qui doit renfermer un excès d'ammoniaque, on évapore à siccité au bain-marie, on épuise le résidu par l'eau froide qui dissout le sulfate d'ammoniaque, on dissout ce qui reste dans l'ammoniaque bouillante et on évapore de nouveau.

D'après mes expériences qui confirment celles de M. Scherer, la xanthine possède une solubilité différente suivant qu'elle a été obtenue par évaporation ou par précipitation.

1 partie de xanthine préparée par évaporation de la solution ammoniacale exige pour se dissoudre 1310 parties d'eau bouillante. Le résidu de cette première dissolution en exige 1380 parties.

1 partie de xanthine précipitée par l'acide acétique de sa solution ammoniacale exige pour se dissoudre 396 parties d'eau bouillante; le résidu de cette dissolution en exige 570 parties.

Ces différences que l'on remarque dans la solubilité de la xanthine font tomber les objections élevées par M. Städeler concernant l'identité de la xanthine artificielle avec celle qui existe dans les calculs xanthiques.

Transformation de la théobromine en caféine.—On sait que la théobromine donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallin qui constitue une combinaison de théobromine avec le sel d'argent. Mais lorsqu'on dissout la théobromine dans l'ammoniaque et qu'on ajoute du nitrate d'argent à la liqueur, on obtient un précipité gélatineux assez soluble dans l'ammoniaque aqueuse. Cette solution, soumise à l'ébullition, laisse déposer un précipité grenu et cristallin de théobromine argentique. Dans cet

état ce corps est à peu près insoluble dans l'eau. Il renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd lentement dans une atmosphère sèche ou à 100°, rapidement à 120-130°. Il renferme $C^{14} H^7 Ag Az^4 O^4$. Lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé avec de l'iodure de méthyle, il se forme de l'iodure d'argent et de la caféine. On retire celle-ci du résidu en l'épuisant avec de l'alcool bouillant; elle se dépose par le refroidissement.

La substance ainsi obtenue a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{16} H^{10} Az^4 O^4 + 2 Aq,$$

qui est celle de la caféine. Sèche, elle fondait entre 234 et 235°, point de fusion de la caféine naturelle.

La transformation de la théobromine en caféine est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14} H^7 Ag Az^4 O^4}_{\text{Théobromine argentique.}} + \underbrace{C^2 H^3 I}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{C^{16} H^{10} Az^4 O^4}_{\text{Caféine.}} + AgI.$$

Transformation de l'acide parabanique en cholestrophane. — Lorsqu'on traite la caféine par l'acide nitrique ou par le chlore humide, elle se transforme en une substance cristallisable en lames larges et minces et qu'on désigne sous le nom de *cholestrophane*. Gerhardt le premier a fait voir qu'on pouvait envisager cette substance comme de l'acide *parabanique diméthylé*. L'expérience confirme cette supposition.

D'après MM. Liebig et Wöhler, l'acide parabanique donne avec le nitrate d'argent, surtout lorsqu'on ajoute une petite quantité d'ammoniaque, un précipité blanc cristallin dans lequel tout l'hydrogène de l'acide parabanique est remplacé par de l'argent. Ce corps renferme

$$C^6 Ag^2 Az^2 O^6 + Aq.$$

A 130 ou 140° il perd facilement son eau. Lorsque, après

l'avoir déshydraté, on le chauffe pendant vingt-quatre heures à 100° avec de l'iodure de méthyle, dans des tubes fermés, il se forme de l'iodure d'argent et de la cholestrophane. On obtient ce corps en épuisant le produit de la réaction par de l'alcool, en évaporant et en dissolvant les cristaux dans l'eau, d'où ils se déposent sous forme de lames larges et brillantes.

Ces cristaux possèdent les propriétés et la composition de la cholestrophane

$$C^6(C^2H^3)^2Az^2O^6.$$

On peut représenter par les formules suivantes la constitution de l'acide parabanique et celle de la cholestrophane:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Acide parabanique.}},\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^2O^2\\(C^2H^3)^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Cholestrophane.}}.$$

Les faits précédemment exposés démontrent que l'acide parabanique forme, en quelque sorte, le lien entre l'acide urique, la guanine, la xanthine d'une part, la caféine et la créatinine de l'autre. Car si les trois premiers corps donnent de l'acide parabanique par l'action des agents oxydants, la caféine peut être transformée en acide diméthylparabanique et la créatinine en acide méthylparabanique. On peut essayer d'exprimer ces relations par les formules rationnelles suivantes.

La formule de la guanine étant

$$\begin{matrix}C^4Az^2\\ \left.\begin{matrix}C^2Az\\C^4H^2O^2\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2,\end{matrix}$$

on peut donner à la xanthine les formules

$$\begin{array}{r} C^4Az^2 \\ \left.\begin{array}{r} C^2Az \\ C^4H^2O^2 \\ H^2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} Az \\ O^2 \end{array} \end{array}$$

ou

$$\begin{array}{r} C^4Az^2 \\ \left.\begin{array}{r} C^2O^2 \\ C^4H^2O^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2, \end{array}$$

entre lesquelles on remarque le même rapport qu'entre les deux formules de l'acide cyanique

$$\left.\begin{array}{r} C^2Az \\ H \end{array}\right\} O^2$$

et

$$\left.\begin{array}{r} C^2O^2 \\ H \end{array}\right\} Az.$$

La théobromine devient

$$\begin{array}{r} C^4Az^2 \\ \left.\begin{array}{r} C^2O^2 \\ C^6H^4O^2 \\ H.C^2H^3 \end{array}\right\} Az^2 \end{array}$$

ou

$$\begin{array}{r} C^4Az \\ \left.\begin{array}{r} C^2Az \\ C^6H^4O^2 \\ H.C^2H^3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} Az \\ O^2 \end{array} \end{array}$$

et la caféine

$$\begin{array}{r} C^4Az^2 \\ \left.\begin{array}{r} C^2O^2 \\ C^6H^4O^2 \\ 2C^2H^3 \end{array}\right\} Az^2 \end{array}$$

ou

$$\left.\begin{matrix} C^4Az^2 \\ C^2Az \\ C^6H^4O \\ 2C^2H^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az \\ O^2. \end{matrix}$$

Dans la créatine, la créatinine, le glycocolle, la guanine et la xanthine, on peut donc admettre, d'après ce qui précède, les radicaux *cyanogène, glycolyle, carbonyle, méthyle* et *hydrogène* qui s'y trouvent diversement combinés. A ces corps se rattachent la théobromine et la caféine, dans lesquels on peut admettre à la place du radical glycolyle $C^4H^2O^2$, le radical *lactyle* $C^6H^4O^2$ de l'acide lactique ou de l'alanine.

On peut admettre l'existence des mêmes radicaux dans l'acide urique lui-même. En écrivant la formule de cet acide

$$\left.\begin{matrix} C^4Az^2 \\ C^4H^2O^2 \end{matrix}\right\} Az^2 \quad \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

on exprimera, sinon la constitution, du moins les relations qui existent entre cet acide et les autres produits d'excrétion de l'économie animale.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide salicylique;
par M. A. Kekulé (1).

Lorsqu'on fait réagir du perchlorure de phosphore sur de l'acide salicylique ou sur de l'huile de gaulthéria, et qu'on chauffe pendant quelque temps de 180 à 200° la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVII, p. 145. (Nouvelle série, t. XLI; février 1861.)

masse devenue liquide, de manière à chasser le chloroxyde de phosphore et l'excès de perchlorure, on obtient un produit qui présente tous les caractères indiqués par M. Drion (1), et qui constitue le chlorure de salicyle de Gerhardt. Décomposé par l'eau, ce corps ne donne que de l'acide salicylique et pas d'acide monochlorobenzoïque.

Lorsqu'on soumet ce produit à la distillation, on obtient un chlorure volatil qui offre toutes les propriétés du chlorure de chlorobenzoyle de M. Chiozza (2).

Dans tous les cas et contrairement aux assertions de M. Couper (3), il se forme une quantité considérable de chloroxyde de phosphore dans la réaction dont il s'agit. On n'a jamais pu obtenir le produit phosphoré décrit par ce chimiste et qui doit passer à la distillation entre 285 et 295°.

Quant au chlorure de chlorobenzoyle, il se dédouble au contact de l'eau et des alcalis en formant de l'acide chlorobenzoïque. Avec l'ammoniaque aqueuse ou le carbonate d'ammoniaque, il donne une benzamide chlorée, et avec l'alcool un éther benzoïque chloré. En conséquence, il offre à l'égard de l'acide salicylique les mêmes relations que le chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle) vis-à-vis de l'acide lactique.

Mais ce chlorure ne peut pas être obtenu à l'état de pureté. Plus on le rectifie, plus il devient riche en chlore, et à chaque distillation la partie qui reste dans la cornue se décompose en se boursouflant ; finalement le chlorure de monochlorobenzoyle se convertit en chlorure de bichlorobenzoyle. Peut-être le perchlorure de phosphore ou le chlorure de chlorobenzoyle lui-même éprouvent-ils dans

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX, p. 122, et t. XLVI, p. 1228.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 102.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVI, p. 1107.



ces circonstances une réduction partielle, de telle sorte qu'une partie de chlore réagit par substitution sur le chlorure de monochlorobenzoyle. En rectifiant les chlorures de phosphore obtenus dans ces opérations, on a pu séparer, en effet, une certaine quantité de protochlorure.

Acide monochlorobenzoique $C^7H^5ClO^2$. — Pour l'obtenir, on distille une seule fois le liquide qui résulte de la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique, et on décompose le produit obtenu par l'eau ou par la potasse.

Cet acide cristallise facilement en grandes aiguilles parfaitement blanches, et se dépose même en gros cristaux du sein de la solution éthérée. Il fond dans l'eau bouillante. Le point de fusion de l'acide sec est situé à 137°.

L'auteur a analysé :

Le monochlorobenzoate de calcium $C^7H^4ClCaO^2 + H^2O$, petits cristaux prismatiques très-solubles dans l'eau ;

Le monochlorobenzoate de barium $C^7H^4ClBaO^2 + H^2O$ aiguilles microscopiques très-solubles dans l'eau ;

Le monochlorobenzoate d'argent $C^7H^4ClAgO^2$, précipité blanc.

Acide nitrochlorobenzoïque. — L'acide monochlorobenzoïque se dissout dans l'acide nitrique fumant. Lorsque la solution est abandonnée pendant quelques jours à elle-même, il s'en sépare de gros cristaux rhomboïdaux. De l'eau mère de ces cristaux, l'eau précipite une poudre blanche cristalline. L'acide nitrogéné qui se forme ainsi se dissout dans l'eau bouillante en éprouvant une fusion partielle. Par le refroidissement, il se sépare en longues aiguilles plates qui ressemblent beaucoup à l'acide benzoïque. Il renferme $C^7H^4Cl(AzO^2)O^2$.

L'éther monochlorobenzoique $C^7H^4Cl(C^2H^5)O^2$ peut être obtenu en traitant par l'alcool le chlorure obtenu en distillant l'huile de gaulthéria avec le perchlorure de phosphore. C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau,

doué d'une odeur agréable, bouillant de 238 à 242°.

La monochlorobenzamide $\left.\begin{matrix} G^7H^4ClO \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az s'obtient en traitant le chlorure de monochlorobenzoyle par l'ammoniaque aqueuse, ou en broyant ce chlorure avec du carbonate d'ammoniaque, ou en traitant l'éther monochlorobenzoïque par l'ammoniaque aqueuse. Il est solide. Il fond à 139° et peut être sublimé sans décomposition. Il se dissout dans l'alcool et l'éther, très-peu dans l'eau bouillante. Par le refroidissement de la solution aqueuse, il cristallise en longues aiguilles blanches.

La monochlorobenzoylanilide $\left.\begin{matrix} G^7H^4ClO \\ G^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az constitue des aiguilles blanches peu solubles dans l'eau bouillante.

On a mentionné plus haut ce fait que le chlorure de monochlorobenzoyle éprouve une décomposition à chaque distillation et passe finalement à l'état de chlorure de bichlorobenzoyle. Ce dernier corps n'a pas pu être préparé à l'état de pureté. Mais en le traitant par l'alcool, on a obtenu *l'éther bichlorobenzoïque* $G^7H^3Cl^2(G^2H^5)O^2$. Cet éther se rapproche beaucoup par ses propriétés de l'éther monochlorobenzoïque. Son point d'ébullition est situé à 245°. Il n'est pas attaqué par une solution aqueuse de nitrate d'argent; mais lorsqu'on ajoute assez d'alcool pour que l'éther se dissolve, il se forme instantanément un précipité abondant de chlorure d'argent. La solution aqueuse de potasse l'attaque lentement; la solution alcoolique le décompose plus facilement : il se forme du chlorure de potassium et de l'acide monochlorobenzoïque.

On sait que MM. Limpricht et von Uslar ont montré que l'acide chlorobenzoïque préparé avec le chlorure de sulfo-

benzoyle (1) diffère de l'acide monochlorobenzoïque dérivé de l'acide salicylique. Ce fait se trouve confirmé par une nouvelle comparaison des propriétés des deux acides.

L'acide monochlorobenzoïque préparé avec l'acide salicylique est réduit assez facilement par l'amalgame de sodium en un acide possédant la même composition que l'acide benzoïque, mais doué de propriétés différentes.

[Cet acide est l'acide salylique de MM. Kolbe et Lautemann (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 365); l'acide qui résulte de la décomposition du chlorure obtenu par distillation de l'acide salicylique avec le perchlorure de phosphore paraît donc être l'acide chlorosalylique.]

Lorsqu'on traite ce dernier acide par la potasse fondante, on parvient à le transformer de nouveau en acide salicylique.

En comparant toutes ces réactions à celles que nous offrent les *acides gras volatils*, on arrive à des conséquences dignes d'intérêt.

On sait que l'acide monochloracétique se transforme en acide glycolique par l'action de la potasse caustique (2). D'un autre côté, on peut transformer l'acide lactique à l'aide du perchlorure de phosphore en acide chloropropionique et en acide propionique. Mais on ne connaît jusqu'à présent qu'un seul acide glycolique, un seul acide monochloracétique, un seul acide monochloropropionique.

Au contraire, dans la série des *acides aromatiques* tous ces corps paraissent exister deux fois, c'est-à-dire dans deux modifications isomériques. On peut donc admettre que pour les corps aromatiques, il existe deux séries parallèles de corps isomériques, tandis que pour les corps gras

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 504.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 215.

il n'en existe qu'une seule :

$\left.\begin{matrix}(C^{2}H^{3}\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$	$\left.\begin{matrix}(C^{7}H^{5}\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$	$\left.\begin{matrix}(C^{7}H^{5}\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$
Acide acétique.	Acide benzoïque.	Acide benzoïque de l'acide salicylique (salylique).
$\left.\begin{matrix}(C^{2}H^{2}Cl\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$	$\left.\begin{matrix}(C^{7}H^{4}Cl\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$	$\left.\begin{matrix}(C^{7}H^{4}Cl\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$
Acide chloracétique.	Acide chlorobenzoïque de MM. Limpricht et V. Uslar.	Acide chlorobenzoïque de l'acide salicylique (chlorosalylique).
$\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}Az,$ $\left.\begin{matrix}(C^{2}H^{2}\Theta)'' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$	$\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}Az$ $\left.\begin{matrix}(C^{7}H^{4}\Theta)'' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$	$\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}Az,$ $\left.\begin{matrix}(C^{7}H^{4}\Theta)'' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$
Glycocolle.	Acide oxybenzamique.	Acide salicylamique.
$\left.\begin{matrix}(C^{2}H^{2}\Theta)'' \\ H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{2},$	$\left.\begin{matrix}(C^{7}H^{4}\Theta)'' \\ H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta,$	$\left.\begin{matrix}(C^{7}H^{4}\Theta)'' \\ H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{2}.$
Acide glycolique.	Acide oxybenzoïque.	Acide salicylique.

Il est à remarquer pourtant que certains faits s'opposent à une séparation aussi marquée des deux séries dont il s'agit.

Ainsi on sait par les expériences d'Ettling que l'acide salicylique prend naissance par la distillation du benzoate de cuivre, c'est-à-dire par l'oxydation de l'acide benzoïque. D'un autre côté lorsqu'on fait réagir la potasse fondante sur l'acide monochlorobenzoïque préparé par la méthode de M. Peligot (action du brome sur le benzoate d'argent), il se transforme en acide salicylique.

Ces faits démontrent qu'on peut passer d'une série dans une autre.

Sur l'introduction de l'hydrogène dans les composés organiques et sur la transformation de l'acide salicylique en acide gallique; par M. H. Kolbe (1).

Lorsqu'on fait digérer de l'amalgame de sodium solide avec une solution saturée d'acide benzoïque, en ayant soin de maintenir la liqueur légèrement acide, à l'aide de l'acide chlorhydrique, l'acide benzoïque se convertit partiellement en essence d'amandes amères. Dans la liqueur acide, d'où l'essence d'amandes amères a été séparée par distillation, nage une huile épaisse, jaune, dense, qui se dissout partiellement dans la potasse caustique. La partie insoluble peut être isolée facilement par l'éther; c'est une matière oléagineuse qui finit par se concréter et qui constitue peut-être une aldéhyde ou un alcool.

La partie soluble dans la potasse est un acide qui se précipite, sous forme de gouttes huileuses, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution. Cet acide renferme autant de carbone et plus d'hydrogène que l'acide benzoïque. On voit que par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide benzoïque, en présence de l'eau, on parvient à introduire de l'hydrogène dans cet acide.

M. Schmitt a appelé récemment l'attention sur les relations qui existent entre l'acide salicylique et l'acide gallique (2). Cette idée a servi de point de départ à quelques expériences entreprises par M. Lautemann, et qui ont donné un résultat digne d'intérêt. Ce chimiste a d'abord transformé l'acide salicylique en acide di-iodosalicylique et a converti celui-ci en acide gallique en le chauffant avec du

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 122. (Nouvelle série, t. XLII; avril 1860.)

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 203.

carbonate de potasse

$$\underbrace{C^{14}H^4I^2O^6}_{\text{Acide di-iodosalicylique.}} + 2(H^2O^2) = 2HI + \underbrace{C^{14}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}}.$$

L'acide gallique se trouve donc vis-à-vis de l'acide salicylique dans la même relation que l'acide tartrique vis-à-vis de l'acide succinique. L'acide gallique est l'acide dioxysalicylique.

Sur les radicaux oxygénés; par M. A. Freund (1).

Dans ce Mémoire l'auteur décrit les expériences qu'il a tentées dans le but d'isoler les radicaux oxygénés des acides de la série formique, et qu'il n'a fait qu'indiquer sommairement dans une communication précédente (2). Le sodium ne réagit pas sur le chlorure d'acétyle. Il en est de même de l'amalgame de sodium (renfermant 90 de mercure et 10 de sodium) lorsqu'on l'introduit à l'état de poudre fine dans le chlorure d'acétyle. Mais si l'on opère d'une manière inverse, c'est-à-dire si l'on ajoute goutte à goutte du chlorure d'acétyle à de l'amalgame finement pulvérisé, sans refroidir, une réaction violente s'accomplit, et il se forme des produits empyreumatiques de nature résineuse. D'un autre côté, si l'on a soin de refroidir on n'observe pas de réaction. On obtient de meilleurs résultats en traitant le chlorure de butyryle par un amalgame de sodium renfermant 2 parties de mercure pour 1 de sodium. On introduit cet amalgame en petits fragments dans le chlorure et l'on favorise la réaction en chauffant légèrement le ballon dans

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 33. (Nouvelle série, t. XLII; avril 1860).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 492.

Sur l'introduction de l'hydrogène dans les composés organi[c]
sur la transformation de l'acide salicylique en acide galli[c]
M. H. Kolbe (1).

Lorsqu'on fait digérer de l'amalgame de sodi
avec une solution saturée d'acide benzoïque, en
de maintenir la liqueur légèrement acide, à l'ai
chlorhydrique, l'acide benzoïque se convertit
en essence d'amandes amères. Dans la lique
l'essence d'amandes amères a été séparée p
nage une huile épaisse, jaune, dense, qui
tiellement dans la potasse caustique. La
peut être isolée facilement par l'éther;
oléagineuse qui finit par se concréter
peut-être une aldéhyde ou un alcool.

La partie soluble dans la potasse est u
cipite, sous forme de gouttes huileuses,
l'acide chlorhydrique à la solution.
autant de carbone et plus d'hydrogèn
que. On voit que par l'action de l'am
l'acide benzoïque, en présence de l'e
duire de l'hydrogène dans cet acide

M. Schmitt a appelé récemment
tions qui existent entre l'acide s
lique (2). Cette idée a servi de p
expériences entreprises par M. La
un résultat digne d'intérêt. Ce
formé l'acide salicylique en a
converti celui-ci en acide gall

(1) *Annalen der Chemie und Pha*
série, t. XLII; avril 1860.)

(2) *Annales de Chimie et de Phys*

…que
…ient
…jouter
…rure de
…a liqueur
…ion de car-
…que temps en
…et on le sou-
…st le butyryle.
…romatique assez
…la formule
…ou plutôt le dibu-
…action suivante :

$$\ldots \Big\} + 2\,\Big\{\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\Big\}.$$

Chlorure de sodium.

…trée de potasse, il se dé-
…uide insoluble dans l'eau,
…romatique. Ce produit
…actionnée, on en a retiré
…85°, et qui présentait la
…O. Mais ce produit pos-
…beaucoup plus élevé que celui
…donné une combinaison cris-
…soude et avec l'ammoniaque.
…dibutyryle avec un mélange de
…et d'acide sulfurique, il se forme

ıême temps une

par la réaction du
butyryle et d'éther.
ıtion suivante :

$$\Big] + \left.\begin{matrix} Zn \\ Zn \end{matrix}\right\}$$

$$+ \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\}}_{\text{Butyryle.}} + 2\left[\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

lequel se trouve le mélange. Une fois qu'elle est commencée, elle continue d'elle-même ; car elle dégage de la chaleur. On continue l'addition de l'amalgame aussi longtemps que celui-ci réagit. A la fin la masse s'épaissit : il convient alors de distiller l'excès de chlorure de butyryle et d'ajouter de l'eau au résidu qui renferme du mercure, du chlorure de sodium et du butyryle impur. Ce dernier surnage la liqueur aqueuse. On le décante, on l'agite avec une solution de carbonate de potasse, on le laisse pendant quelque temps en digestion avec du chlorure de calcium fondu, et on le soumet ensuite à la distillation.

Le produit recueilli entre 245 et 260° est le butyryle. C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur aromatique assez agréable. Sa composition est exprimée par la formule

$$\mathrm{C^4H^7O},$$

qu'il convient de doubler. Le butyryle ou plutôt le dibutyryle prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2\left[\begin{matrix}\mathrm{C^4H^7O}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de butyryle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}}_{\text{Sodium.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^7O}\\ \mathrm{C^4H^7O}\end{matrix}\right\}}_{\text{Butyryle.}} + \underbrace{2\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de sodium.}}.$$

Chauffé avec une solution concentrée de potasse, il se dédouble en butyrate et en un liquide insoluble dans l'eau, doué d'une odeur de fruits très-aromatique. Ce produit ayant été soumis à la distillation fractionnée, on en a retiré un liquide bouillant entre 175 et 185°, et qui présentait la composition de la butyrone $\mathrm{C^7H^{14}O}$. Mais ce produit possédait un point d'ébullition beaucoup plus élevé que celui de la butyrone, et il n'a pas donné une combinaison cristallisable avec le bisulfite de soude et avec l'ammoniaque.

Lorsqu'on distille le dibutyryle avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il se forme

pareillement de l'acide butyrique et en même temps une substance brune résineuse.

Le butyryle paraît se former aussi par la réaction du zinc sur un mélange de chlorure de butyryle et d'éther. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$4\left[\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ Cl \end{matrix}\right\}\right. + 2\left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O\right] + \left.\begin{matrix} Zn \\ Zn \end{matrix}\right\}$$

$$= 2\left\{\begin{matrix} Zn \\ Cl \end{matrix}\right. + 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O\right]}_{\text{Éther butyrique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\}}_{\text{Butyryle.}} + 2\left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right. .$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur la température des vapeurs émises par les dissolutions salines et les mélanges liquides en ébullition; par M. Magnus (1).

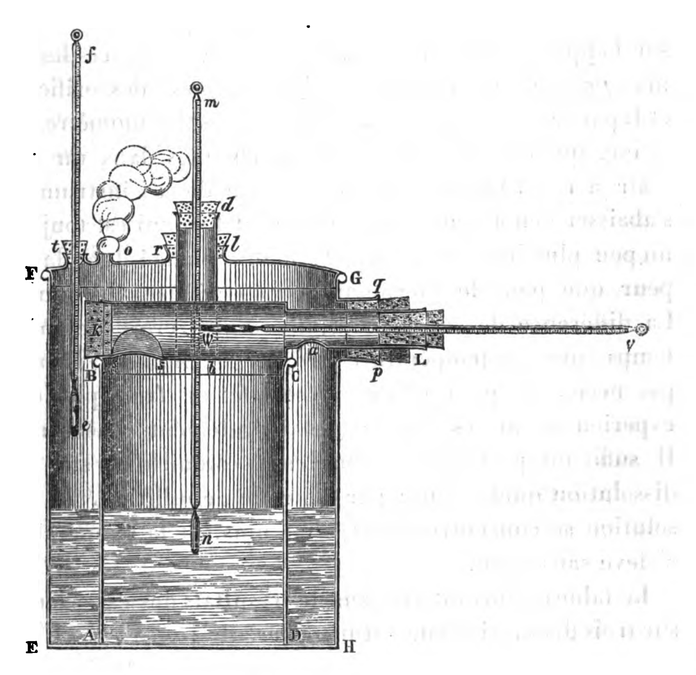
Mémoire lu à l'Académie des Sciences de Berlin, le 21 janvier 1860.

On sait que Rüdberg a démontré qu'un thermomètre plongé dans la vapeur qui s'élève d'une dissolution saline bouillante, indique la même température que dans la vapeur de l'eau pure bouillant sous la même pression. M. Regnault a expliqué ce phénomène par la condensation de vapeur qui a nécessairement lieu sur la surface du thermomètre et qui, en recouvrant cet instrument d'une couche d'eau distillée, ne permet pas qu'il indique une autre température que la température d'ébullition de l'eau pure. Il est parvenu même à constater que tout au voisinage de la surface la vapeur possède une température supérieure à 100° et croissante en même temps que celle de la dissolution.

Un élève de M. Magnus, M. Rüdorff, a eu l'idée d'introduire dans la vapeur un thermomètre porté d'avance à une température supérieure à celle de la dissolution saline bouillante. Par cet artifice, la condensation de vapeur qui accompagne l'immersion d'un thermomètre froid se trouve

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXII, p. 408.

écartée, et l'instrument, n'étant plus recouvert d'une couche d'eau pure, peut indiquer la véritable température de la vapeur. Toutefois l'application de cette méthode n'est pas sans difficulté, si l'on veut obtenir des résultats certains. Il faut soustraire le thermomètre à l'influence du rayonnement des parois du vase et maintenir ces mêmes parois à une température qui ne diffère pas sensiblement de celle du liquide bouillant, afin qu'elles ne puissent amener ni réchauffement ni refroidissement notable de la vapeur. Ces conditions ont paru à M. Magnus satisfaites dans l'appareil suivant. Deux vases concentriques en fer-blanc, ABCD, EFGH, sont remplis à la même hauteur de la même dissolution saline bouillante. La vapeur du vase extérieur EFGH sort directement par l'orifice *o* pratiqué dans le couvercle.



Mais celle du vase inférieur se rend d'abord par l'orifice *s* de

son couvercle BC dans un tube cylindrique BL, d'où elle passe par l'ouverture *a* dans l'espace intermédiaire aux deux vases ; elle sort ensuite de l'appareil par l'orifice *o* mélangée avec la vapeur du liquide extérieur. Trois thermomètres *ef*, *mn*, *vw* plongent respectivement dans l'espace occupé par la vapeur du liquide extérieur, dans le liquide du vase intérieur et dans les vapeurs qui remplissent le tube BL. Ce sont les indications des deux derniers que l'on compare l'une à l'autre. Pour faire une expérience, on porte d'abord le liquide à l'ébullition, les deux vases s'ouvrant librement dans l'atmosphère. On chauffe à la lampe le couvercle BC et les deux tubes *bd*, BL qui lui sont soudés, en ayant soin que les extrémités *d*, B et L soient fermées de bouchons ; lorsque la température de ce couvercle est notablement supérieure à celle du liquide, on l'ajuste sur l'appareil. On ferme par deux bouchons percés les orifices *pq* et *rl*, et on remplace les bouchons des orifices *d* et L par des bouchons qui soutiennent les thermomètres *mn* et *vw*, qui ont été préalablement chauffés dans un bain d'air à 130°. On voit la température de ces instruments s'abaisser peu à peu jusqu'à un point fixe qui est toujours un peu plus bas pour le thermomètre plongé dans la vapeur que pour le thermomètre plongé dans le liquide. La différence de ces deux températures croît en même temps que la température propre du liquide. Il n'est pas nécessaire pour observer cet effet de faire plusieurs expériences sur des dissolutions inégalement concentrées. Il suffit de prolonger l'expérience commencée sur une dissolution quelconque ; par suite de l'ébullition, la dissolution se concentre de plus en plus, et la température s'élève sans cesse.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences sur trois dissolutions de nature différente :

Température de la dissolution.	Température de la vapeur.	Différence.
Chlorure de calcium.		
107°,0	105°,25	1,75
107,5	105,5	2,00
108,0	105,8	2,2
109,2	106,5	2,7
110,0	107,0	3,0
111,0	107,6	3,4
112,0	108,1	3,9
113,0	108,8	4,2
114,0	110,0	4,0
115,0	110,9	4,1
116,0	111,2	4,8
Nitrate de potasse.		
106,0	104,2	1,8
107,5	105,0	2,5
109,0	106,2	2,8
110,0	106,8	3,2
111,0	107,1	3,9
112,0	107,8	4,2
113,0	108,2	4,8
114,0	108,9	5,1
115,0	109,5	5,5
116,0	110,0	6,0
117,0	111,0	6,0
Nitrate de soude.		
107,6	106,2	1,4
108,0	106,2	1,8
109,0	106,4	2,6
110,0	106,9	3,1
111,0	107,1	3,9
112,0	107,4	4,6
113,0	107,8	5,2
114,0	108,0	6,0
115,0	108,3	6,0
116,0	108,7	7,3
117,0	109,1	7,9
118,0	109,5	8,5

Il ne faut pas attribuer à ces nombres une valeur absolue, car ils sont variables avec la température de la vapeur qui environne le tube BL, qui n'est jamais la même dans deux expériences consécutives. Ils prouvent clairement que les vapeurs émises par une dissolution saline bouillant sous la pression atmosphérique ont toujours une température supérieure à 100°, mais ils n'établissent pas que cette température soit égale à celle du liquide.

Il paraît probable que Gay-Lussac et Faraday ont exécuté des expériences toutes semblables à celles qui viennent d'être décrites, mais ils n'en ont pas publié les résultats. Gay-Lussac affirme dans des observations jointes à une Note de M. Faraday publiée dans ces *Annales* (1), que, *d'après le témoignage irrécusable de l'expérience, la température de la vapeur fournie par un liquide quelconque, sous une pression quelconque, est exactement celle de la couche liquide immédiatement en contact avec la vapeur.* M. Faraday a annoncé dans le *Quarterly Journal of Science* de 1823 qu'il avait confirmé l'assertion de Gay-Lussac, mais que pour obtenir des résultats certains il avait dû faire bouillir le liquide dans un vase à deux parois concentriques et se servir d'un thermomètre échauffé à l'avance.

M. Rüdorff avait imaginé un autre procédé qui consistait à immerger le thermomètre d'abord dans la dissolution saline, pour le soulever au bout de quelque temps dans la vapeur. Mais on ne peut ainsi rien observer de certain. Le réservoir du thermomètre arrive dans la vapeur recouvert de dissolution, et l'action de la vapeur ambiante sur cette dissolution est une cause d'élévation de température. On sait en effet que par l'action de la vapeur à 100° sur une dissolution saline ou sur des cristaux de sel, on peut obtenir des températures supérieures à 100°.

(1) Deuxième série, t. XX, p. 325.

M. Magnus a employé son appareil à déterminer la température de la vapeur qui s'échappe d'un vase contenant de l'eau et de l'essence de térébenthine superposées. Il a trouvé ainsi que, conformément à ses anciennes expériences (1), la température de cette vapeur était inférieure à la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique. Il n'a pas exécuté d'expériences semblables sur le sulfure de carbone et l'eau superposés, à cause des accidents de combustion qui se produisent aisément si l'on ne condense pas les vapeurs et de la difficulté qu'il y a à les condenser.

Sur le transport des liquides par l'électricité ; par M. Quincke (2).

On sait que M. Wiedemann a considéré le phénomène du transport des liquides, souvent désigné sous le nom d'endosmose électrique, comme le résultat d'une propriété fondamentale du courant voltaïque, irréductible à toute autre propriété connue. On a objecté de divers côtés à cette manière de voir que le transport des liquides n'a jamais été observé qu'au travers des diaphragmes poreux. M. Quincke s'est proposé d'écarter cette objection en reproduisant le phénomène indépendamment de tout diaphragme.

Son expérience principale se fait avec un tube capillaire en forme d'U rempli d'eau distillée. Si l'on plonge un fil de platine dans chaque branche à l'instant où l'on fait communiquer les deux fils avec les deux armatures d'une bouteille de Leyde, on observe un changement de niveau, faci-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. XXXVIII, p. 481.

(2) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; janvier 1861.

lement visible à l'aide d'un microscope grossissant 10 fois. Le niveau s'élève dans la branche négative et s'abaisse dans la branche positive; le phénomène se produit donc dans le même sens que lorsqu'un courant électrique traverse une paroi poreuse qui divise en deux une masse liquide. Il n'est pas nécessaire d'ailleurs que les fils de platine touchent la surface du liquide : ils peuvent tout aussi bien pénétrer à travers le verre dans les deux branches du tube un peu au-dessous de cette surface. On peut donner au déplacement de la surface du liquide une plus grande étendue et le rendre plus facile à observer en inclinant à l'horizon les deux branches du tube. On réussit mieux encore en terminant le tube à l'une de ses extrémités par un vase de gros diamètre où se trouve la surface terminale du liquide de façon que la variation de niveau ait lieu tout entière d'un seul côté. Il est indispensable, pour le succès des expériences, que la surface intérieure du tube soit parfaitement nettoyée à l'avance et constamment mouillée. On satisfait à cette dernière condition en faisant communiquer le vase de gros diamètre avec un tube de caoutchouc renflé; en comprimant avec les doigts le caoutchouc, on détermine à volonté l'ascension du liquide dans le tube capillaire, et lorsqu'on cesse la compression, le liquide retombe en laissant mouillée toute la surface interne du tube.

La variation de niveau est proportionnelle à la charge de la batterie et à la longueur ou plutôt à la résistance de la colonne liquide que parcourt l'électricité; elle est au contraire indépendante du nombre des bouteilles entre lesquelles on répartit une charge donnée. Cette dernière loi ne s'observe pas rigoureusement, à cause de la durée de la décharge, qui est sensible à cause de la grande résistance des appareils et qui augmente, pour une charge donnée, avec le nombre des bouteilles de la batterie. Il suit de là que l'action de la pesanteur a le temps de devenir sensible avant que la décharge ait produit tout son effet. Aussi la variation

de niveau diminue-t-elle un peu quand on répartit une charge constante sur un plus grand nombre de bouteilles. Si l'on augmente la durée de la décharge par l'introduction d'une très-grande résistance, extérieure à l'appareil, la variation de niveau est encore diminuée. Il suit de là que la proportionnalité de la variation à la résistance n'est pas non plus tout à fait rigoureuse.

L'addition d'un peu de sel ou d'acide à l'eau distillée, en augmentant la conductibilité, diminue singulièrement la variation de niveau et finit par la rendre insensible.

L'analogie de tous ces phénomènes avec ceux qu'avait observés M. Wiedemann est évidente de soi-même.

Il est indifférent que l'électricité arrive dans le liquide par une fine pointe touchant à peine le liquide ou par une spirale qui y est entièrement immergée. Le frottement du liquide contre les parois exerce au contraire une grande influence perturbatrice. Si, par exemple, dans l'axe du tube on introduit un tube plein très-mince dont la section n'est pas la sixième partie de la section totale du liquide, on réduit de moitié la variation de niveau.

Les mêmes phénomènes se produisent sur une échelle beaucoup plus considérable quand on remplace la décharge instantanée d'une batterie électrique par la décharge constante d'une machine. Les variations de niveau atteignent facilement plusieurs millimètres, et s'observent par conséquent à l'œil nu. Un courant voltaïque peut produire une variation de niveau sensible lorsque la force électromotrice est très-considérable. Ainsi avec 40 ou 80 éléments de Grove, M. Quincke a obtenu des variations de niveau du même ordre de grandeur qu'avec une batterie électrique ordinaire. Ces variations sont, comme dans les expériences de M. Wiedemann, proportionnelles à l'intensité du courant et à la longueur de la colonne liquide traversée. Comme d'ailleurs, par suite de l'énorme résistance de cette colonne liquide, l'intensité du courant est à peu près inver-

sement proportionnelle à sa longueur, la variation de niveau est simplement proportionnelle à la force électromotrice, c'est-à-dire au nombre des éléments.

Enfin les courants d'induction peuvent donner les mêmes résultats que les courants voltaïques continus, pourvu qu'en interrompant le circuit induit quelque part, on arrête entièrement les courants inverses. Il suffit alors d'un petit nombre d'éléments de pile, si la bobine induite est d'une longueur suffisante. Il n'a pas été difficile d'ailleurs à M. Quincke de s'assurer que dans les liquides divisés par une cloison poreuse les courants induits produisaient tous les effets des courants continus.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES BASES PHOSPHORÉES;

PAR M. AUG.-WILH. HOFMANN.

Lu devant la Société royale de Londres.

PREMIER MÉMOIRE.

Dans un travail (1) que nous avons publié M. Cahours et moi, dans le courant de l'année 1857, les composés si remarquables du phosphore, dont l'existence avait d'abord été indiquée par les recherches de M. Paul Thenard, devinrent le sujet d'un examen plus approfondi. La découverte d'un mode de préparation meilleur nous permit de nous former une idée plus précise de la nature de ce groupe de substances et de jeter une nouvelle lumière sur leurs rapports avec les bases azotées. Mais à cause du nombre prodigieux de réactions qui se présentèrent dans cette étude, nous ne pûmes soumettre à un examen détaillé la conduite des bases phosphorées avec d'autres groupes.

En poursuivant des recherches antérieures, je me suis beaucoup occupé dans ces derniers temps de l'examen des ammoniaques polyatomiques dont l'étude me fut naturellement suggérée par les beaux travaux qui ont été publiés sur les alcools polyatomiques. Dans le cours de ces expériences j'ai plusieurs fois eu l'occasion de revenir aux bases phosphorées, l'emploi de la triéthylphosphine en particulier m'ayant souvent conduit à des résultats qu'il eût été difficile d'obtenir avec toute autre manière. La préparation de ce corps à l'état de pureté parfaite et en quantité appréciable par une série de procédés qui, s'ils ne sont pas par-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LI, p. 5.

faitement simples, sont du moins définis et certains, sa position dans le système des composés organiques, son point d'ébullition si commode, l'énergie et la précision de ses réactions, et enfin la simplicité qui caractérise celles-ci à cause du remplacement complet de l'hydrogène dans la triéthylphosphine (ce qui évite la formation d'un grand nombre de composés d'un intérêt théorique subordonné), toutes ces conditions nous invitent à étudier un corps dont les caractères chimiques offrent souvent une solution nette aux plus importantes questions du jour.

J'avais d'abord l'intention de montrer, pour ainsi dire, dans un même cadre, les différents faits que j'avais rassemblés sur les corps phosphorés; mais les matériaux se trouvent si dispersés, que j'aime mieux publier ces observations dans une série de Mémoires courts et dont l'étendue pourra varier avec la nature même du sujet.

Préparation de la triéthylphosphine.

Toute la matière employée dans mes expériences fut préparée par le procédé décrit autrefois en détail par M. Cahours et par moi. Le seul changement qu'il nous parut convenable d'apporter se rapporte à la séparation de la triéthylphosphine du composé de chlorure de zinc qui se produit par l'action du trichlorure de phosphore sur le zinc-éthyle. Nous jetions autrefois de l'hydrate de potassium solide dans la masse visqueuse du sel, et nous dissolvions ensuite la potasse en versant de l'eau goutte à goutte; la chaleur produite par la réaction était alors suffisante pour faire distiller la base à l'état presque anhydre. Cependant il est préférable d'ajouter d'abord de l'eau au sel double et de décomposer ensuite la solution dans une cornue remplie d'hydrogène en y faisant couler lentement une forte solution de potasse. En distillant le mélange sur un bain de sable dans un courant continu, mais très-lent, d'hydrogène, la triéthylphosphine

passe avec la vapeur aqueuse et forme une couche huileuse à la surface de l'eau condensée dans le récipient. En adoptant cette modification, l'opérateur est plus maître de la réaction, et comme la base phosphorée n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, la quantité qu'il obtient n'est pas moins considérable.

En suivant exactement le procédé indiqué, il n'est pas difficile de préparer des quantités appréciables de triéthylphosphine pure. Cependant la proportion obtenue est toujours moindre qu'elle ne devrait l'être eu égard au poids des substances employées. Cette perte résulte de la formation de produits secondaires qu'on ne peut entièrement éviter, lors même que le zinc-éthyle est préparé avec soin, et de la décomposition partielle de cette dernière substance pendant la distillation, car il n'est guère possible d'imaginer une réaction plus élégante que celle qui se produit entre le trichlorure de phosphore et le zinc-éthyle. J'ai essayé plusieurs fois d'obtenir la base phosphorée par des procédés différents, mais je suis toujours revenu à l'ancienne méthode.

On a vainement cherché à produire la triéthylphosphine sans la préparation préalable du zinc-éthyle, en chauffant à 150° dans des tubes scellés à la lampe un excès de zinc avec un mélange de 1 équivalent de trichlorure de phosphore et de 3 équivalents d'iodure d'éthyle. Les corps réagissent; mais, comme il ne se produit que des traces de triéthylphosphine, je n'ai pas poursuivi cette réaction. En chauffant à une température de 150 à 160° un mélange de zinc et de phosphore avec de l'iodure d'éthyle anhydre, on est arrivé à un résultat plus favorable. Après une digestion de plusieurs heures, on trouve les tubes recouverts d'une couche de cristaux blancs et une quantité considérable du phosphore transformé en modification rouge. L'ouverture des tubes donne toujours lieu à un dégagement considérable de gaz, et ceux-ci se brisent quelquefois avec fracas, bien

qu'on prenne soin d'en amollir les pointes à la lampe, afin de diminuer la violence du choc. Outre le zinc-éthyle, indiqué par le dégagement abondant d'hydrure d'éthyle qu'on observe en traitant par l'eau le contenu des tubes, il se forme comme produits principaux de la réaction trois composés phosphorés dont la quantité relative varie selon la température et la durée de la digestion.

Lorsqu'on extrait par l'eau chaude le résidu brun contenu dans les tubes et qu'on évapore la solution limpide, une substance huileuse se sépare au fond du vase et se solidifie par le refroidissement en une masse dure et cristalline. En faisant cristalliser plusieurs fois ce corps dans l'eau bouillante et dans l'alcool, on obtient des cristaux volumineux qui, traités même à froid par la potasse, fournissent de la triéthylphosphine. L'analyse a prouvé qu'ils étaient une combinaison d'iodure de zinc et d'iodure de triéthylphosphonium.

I. $0^{gr},3721$ du corps séché à 100° et brûlé au moyen d'un mélange de chromate de plomb et d'oxyde de cuivre (1) ont donné 0,2435 d'acide carbonique et 0,1320 d'eau.

II $0^{gr},3274$ de matière ont donné 0,3789 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},3800$ de matière ont donné 0,4370 d'iodure d'argent.

Ces expériences conduisent à la formule

$$C^6H^{16}PZnI^2 = [(C^2H^5)^3HP]I, ZnI \text{ (?)} \quad (2).$$

---

(1) La combustion des corps phosphorés ne s'opère pas très-facilement. On obtient les meilleurs résultats par un mélange de chromate de plomb et d'oxyde de cuivre. Toutes les déterminations de carbone citées dans les pages suivantes ont été faites au moyen de ce mélange, à moins qu'un autre procédé de dosage ne soit spécialement mentionné. Toutes les substances analysées ont été séchées à 100°, à quelques exceptions près ; dans ce cas le mode de dessiccation sera aussi indiqué d'une manière spéciale.

(2) $H = 1$; $O = 16$; $C = 12$; $S = 32$.



	Théorie.		Expériences.		
			I.	II.	III.
C^6....	72	17,75	17,85	»	»
H^{16}...	16	3,95	3,94	»	»
P....	31	7,65	»	»	»
Zn...	32,5	8,01	»	»	»
I^2....	254	62,64	»	62,52	62,13
	405,5	100,00			

Une solution d'iodure de triéthylphosphonium mélangée d'iodure de zinc donne immédiatement un corps cristallin doué de caractères exactement semblables.

Si l'on soumet à une nouvelle évaporation les eaux mères du sel double, elles fournissent une autre substance cristalline qu'il est plus difficile de purifier. Toutefois, après trois ou quatre cristallisations, on obtient des cristaux bien développés qui ne donnent pas de triéthylphosphine quand on les traite par la potasse soit à froid, soit à chaud. L'analyse, qu'on trouvera plus loin, a démontré que cette substance cristalline est un composé d'iodure de zinc et d'oxyde de triéthylphosphine

$$C^6H^{15}PO, ZnI = (C^2H^5)^3PO, ZnI.$$

Le troisième corps qui reste dans les eaux mères après la séparation des deux autres et qui se dépose par une évaporation prolongée sous la forme de beaux cristaux, se reconnaît facilement pour de l'iodure de triéthylphosphonium. Les cristaux sont insolubles dans une solution froide de potasse caustique et ne donnent de la triéthylphosphine que sous l'action de l'hydrate de potassium solide à une température élevée. Cet iodure s'unit aussi à l'iodure de zinc, et comme ce dernier sel existe toujours en quantités considérables dans les eaux mères, on obtient généralement le sel double en même temps que l'iodure simple.

Le mode de formation de ces composés est représenté par les équations suivantes :

$$8C^2H^5I + P^2 + 3Zn^2 = 2\{[(C^2H^5)^3HP]I, ZnI\} + 4ZnI + 2C^2H^4.$$

$$8C^2H^5I + P^2 + 3Zn^2 = 2\{[(C^2H^5)^4P]I, ZnI\} + 4ZnI.$$

Le composé contenant l'oxyde de triéthylphosphine se forme évidemment aux dépens de l'air contenu dans le tube :

$$2[(C^2H^5)^3P] + O^2 + 2ZnI = 2[(C^2H^5)^3PO, ZnI].$$

Les combinaisons de triéthyle et de tétréthylphosphonium avec l'iodure de zinc, que nous avons mentionnées plus haut, ne sont intéressantes qu'en tant qu'elles peuvent servir à la préparation de la base phosphorée. En effet, le mélange évaporé à sec et distillé dans une atmosphère d'hydrogène fournit des quantités appréciables de triéthylphosphine ; l'action de l'iodure d'éthyle sur un mélange de zinc et de phosphore peut donc être recommandée lorsqu'on veut préparer un échantillon de cette remarquable substance sans avoir à sa disposition des appareils spéciaux. Mais cette réaction ne saurait s'appliquer à la préparation sur une grande échelle.

J'ai essayé de préparer, par ce procédé, de la *triamylphosphine* et de la *triallylphosphine*, mais les résultats n'étaient pas de nature à m'encourager dans cette voie.

M. Cahours a récemment fait des expériences analogues, mais avec quelques modifications qui ne peuvent manquer d'influer sur les résultats. Au lieu de soumettre l'iodure d'éthyle à l'action d'un mélange de zinc et de phosphore, il a fait réagir à une haute température le composé Zn^3P sur l'iodure d'éthyle. La réaction, dans ce cas, marchera sans doute avec plus de régularité, mais l'avantage qu'on pourrait recueillir en évitant la production du zinc-éthyle est affaibli, en partie du moins, par la perte de temps et la difficulté qu'on éprouve dans la préparation un peu complexe de la trizincophosphide.

Oxyde de triéthylphosphine.

La formation du composé que cet oxyde produit avec l'iodure de zinc, auquel j'ai fait allusion, m'engagea à soumettre à un examen nouveau le corps cristallisé formé par l'exposition de la base phosphorée à l'action de l'air. Nous avions, M. Cahours et moi, plusieurs fois observé la formation de cette substance dans nos recherches, sans jamais réussir à l'obtenir dans un état de pureté suffisant pour pouvoir la soumettre à l'analyse. Cependant, en fondant nos conclusions sur la composition du corps sulfuré correspondant, et en ayant égard aux analogies présentées par les termes correspondants des séries formées par l'arsenic et l'antimoine, nous avions regardé ce corps comme l'oxyde de la base phosphorée :

$$C^6H^{15}PO = (C^2H^5)^3PO.$$

J'ai depuis confirmé cette formule par l'analyse.

Les difficultés qui, dans nos expériences, s'opposaient à la préparation de ce corps à l'état de pureté provenaient de la petite quantité de matière que nous avions à notre disposition. Rien n'est plus facile que d'obtenir cet oxyde parfaitement pur, pourvu qu'on ait une quantité de matière suffisante pour la distillation. Pendant plusieurs préparations de triéthylphosphine destinée à mes nouvelles expériences, une quantité considérable d'oxyde s'était accumulée dans les résidus fournis par la distillation du composé de chlorure de zinc avec la potasse. En soumettant ces résidus à la distillation dans un alambic de cuivre, il passe une proportion considérable d'oxyde avec la vapeur d'eau ; on en obtient une nouvelle quantité sous la forme d'un liquide presque anhydre, mais fortement coloré, par la distillation sèche de la masse solide après l'entière évaporation de l'eau. La liqueur aqueuse fut évaporée au bain-marie aussi complétement que possible, avec

ou sans addition d'acide chlorhydrique, puis on ajouta de l'hydrate de potassium à la solution concentrée. L'oxyde se sépara aussitôt sous la forme d'une couche huileuse nageant à la surface de la potasse. On laissa ensuite ces produits réunis en contact avec de la potasse solide pendant vingt-quatre heures, et l'on distilla de nouveau. La première portion du liquide distillé contenait encore des traces d'eau sur laquelle nageait une couche mince de triéthylphosphine. Aussitôt que le produit commença à se solidifier, on changea de récipient et l'on recueillit à part le reste (c'est-à-dire environ les neuf dixièmes comme produit pur). Pour empêcher l'absorption de l'eau, on à pris pendant la distillation l'échantillon nécessaire à l'analyse.

$0^{gr},2589$ d'oxyde de triéthylphosphine ont donné 0,5098 d'acide carbonique et 0,2660 d'eau.

La formule

$$C^6H^{15}PO = (C^2H^5)^3PO$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
C^6	72	53,73	53,70
H^{15}........	15	11,20	11,41
P	31	23,13	»
O.........	16	11,94	»
	134	100,00	

Quant aux propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine, j'ajouterai ce qui suit à la description que nous avons déjà publiée (1), M. Cahours et moi. Cette substance cristallise en belles aiguilles fines, qui, lorsqu'on opère sur une quantité suffisante de matière et qu'on laisse refroidir lentement, atteignent souvent une longueur de plusieurs pouces.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LI, p. 15.

Je n'ai pu obtenir des cristaux bien formés, n'ayant pas encore réussi à trouver pour cette substance un dissolvant convenable. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, et s'en sépare par l'évaporation à l'état liquide. Elle ne se solidifie qu'après l'élimination de toute trace d'eau ou d'alcool. De même l'addition de l'éther à la solution alcoolique précipite ce corps à l'état liquide. Le point de fusion de l'oxyde de triéthylphosphine est 44°, le point de solidification a la même température. Il bout à 240° (corrigée).

Comme on n'avait encore déterminé la densité de vapeur d'aucun membre du groupe auquel appartient l'oxyde de triéthylphosphine, j'ai pensé qu'il serait intéressant de faire cette expérience avec l'oxyde en question ; mais comme la détermination par le procédé de M. Dumas nécessite le sacrifice d'une assez grande quantité de matière, et que d'une autre part le procédé de Gay-Lussac n'était pas applicable, en raison du point d'ébullition trop élevé de ce corps, j'ai cru devoir apporter une modification au procédé Gay-Lussac. Cette modification consiste essentiellement à engendrer la vapeur dans la branche fermée d'un tube en U qui plonge dans un vase de cuivre contenant de la paraffine chauffée, et à calculer le volume de la vapeur par le poids du mercure chassé de l'autre branche du tube. J'ai l'intention de publier une description détaillée de cette méthode, qui dans certains cas promet des avantages, et je ne cite ici que les chiffres obtenus dans une des expériences :

Poids de la matière..................	$0^{gr},150$
Volume de la vapeur	$49^{cc},1$
Thermomètre (corrigé)...............	266°, 6
Baromètre à 0°......................	$0^{m},7670$
Colonne additionnelle de mercure à 0° ...	$0^{m},1056$

Cette expérience donne pour la densité de vapeur le chiffre 66,3 rapporté à l'hydrogène, et 4,60 rapporté à

l'air. En supposant que la molécule d'oxyde de triéthylphosphine formé 2 volumes de vapeur (1), la densité fournie par le calcul est 67 rapportée à celle de l'hydrogène, et 4,63 rapportée à celle de l'air. De là nous pouvons conclure que dans l'oxyde de triéthylphosphine les éléments sont condensés de la même manière que dans la plupart des substances organiques qui ont été l'objet d'une étude approfondie.

La facilité avec laquelle la triéthylphosphine s'oxyde par l'exposition à l'air, même à la température ordinaire, et le point d'ébullition élevé de l'oxyde, dont la vapeur n'exerce qu'une très-faible tension à la température ordinaire, me font supposer qu'on pourrait se servir de cette base pour le dosage volumétrique de l'oxygène. Quand on fait passer dans un volume d'air confiné au-dessus du mercure une boulette de papier saturée de triéthylphosphine, le mercure commence aussitôt à monter, et au bout de deux heures le volume est devenu constant. La diminution correspond sensiblement à la proportion d'oxygène de l'air; toutefois, pour obtenir des résultats très-exacts, il serait probablement nécessaire d'enlever le résidu de vapeur de triéthylphosphine au moyen d'une boulette saturée d'acide sulfurique.

En général l'oxyde de triéthylphosphine a très-peu d'attraction pour les autres corps. Il forme cependant des combinaisons cristallines avec l'iodure et le bromure de zinc. C'est la combinaison avec l'iodure que j'ai examinée plus particulièrement.

Oxyde de triéthylphosphine et iodure de zinc.

Quand on mélange les solutions des deux corps, le composé se sépare, soit à l'état de précipité cristallin, soit en gouttes huileuses qui se prennent bientôt en masse cristal-

(1) H^2O = 2 vol. de vapeur.

line. On le purifie facilement en le dissolvant de nouveau dans l'alcool.

I. $0^{gr},6535$ du sel double ont donné 0,5884 d'acide carbonique et 0,3070 d'eau.

II. $0^{gr},3685$ du sel double ont donné 0,3299 d'acide carbonique et 0,1757 d'eau.

III. $0^{gr},5985$ du sel obtenu dans la même préparation ont donné 0,4782 d'iodure d'argent.

IV. $1^{gr},1680$ d'une autre préparation ont donné 0,9420 d'iodure d'argent.

V. $0^{gr},3060$ du sel double ont donné 0,2466 d'iodure d'argent.

Les cristaux employés dans cette analyse avaient été obtenus par l'action du zinc et du phosphore sur l'iodure d'éthyle.

VI. $0^{gr},5456$ de matière ont donné 0,333 d'iodure d'argent.

VII. $1^{gr},1600$ de matière ont donné 0,9340 d'iodure d'argent.

Le sel employé dans les analyses VI et VII avait été préparé en précipitant la solution chlorhydrique de l'oxyde par l'iodure de zinc.

Ces chiffres établissent la formule

$$C^6H^{15}PO,ZnI = (C^2H^5)^3PO,ZnI.$$

	Théorie.		Expériences.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C^6....	72	24,53	24,55	24,39	»	»	»	»	»
H^{15}...	15	5,12	5,22	5,29	»	»	»	»	»
P....	31	10,56	»	»	»	»	»	»	»
O....	16	5,45	»	»	»	»	»	»	»
Zn...	32,5	11,08	»	»	»	»	»	»	»
I.....	127	43,26	»	»	43,17	43,53	43,55	42,92	43,51
	293,5	100,00							

Il est remarquable de voir ce corps se former en présence d'un grand excès d'acide iodhydrique et même d'acide chlorhydrique.

Les cristaux fondent à 99°; ils se dissolvent rapidement dans l'eau chaude et plus facilement encore dans l'alcool. La solution alcoolique fournit souvent des cristaux bien formés.

Mon ami M. Quintino Sella a examiné ces cristaux. Cet examen, aussi bien que toutes les autres déterminations cristallographiques mentionnées dans ces Mémoires, fait partie des recherches auxquelles le célèbre cristallographe de Turin se dévoue dans les loisirs que lui laissent l'enseignement et les devoirs d'une vie parlementaire très-active. C'est à son obligeance que je dois la description suivante :

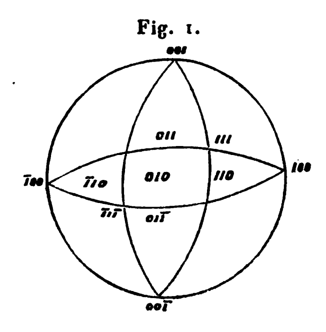
Système monoclinique :

$$100,\ 101 = 34^\circ 25';\quad 101,\ 001 = 48^\circ 48';\quad 111,\ 010 = 50^\circ 16'.$$

Formes observées :

100, 010, 001, 110, 011, 111 (*fig.* 1).

Fig. 1.



Angles calculés.			Angles observés. Sur des cristaux hémitropes.	Angles observés. Sur des cristaux simples.
		° ′	° ′	° ′
100, 010	* =	90. 0	»	»
100, 001	=	83.13	82.57	83.23
100, 110	=	47.39	47.48	47.42
100, 011	=	86.10	86.10	»
100, 111	=	50.37	50.21	»
010, 001	=	90. 0	»	»
010, 110	=	42.21	»	42.19
010, 011	=	34.24	»	»
010, 111	=	50.16	»	»
001, 110	=	85.26	85.18	85.23
001, 011	=	55.36	55.44	»
001, 111	=	59.34	59.39	»
110, $\bar{1}10$	=	84.42	84.29.	84.38
110, 011	=	49. 6	»	»
110, $01\bar{1}$	=	55.37	»	»
110, 111	=	25.52	25.30	»
110, $\bar{1}\bar{1}1$	=	87.25	»	»
011, $01\bar{1}$	=	68.48	68.32	»
011, 111	=	35.33	35.44	»
011, $\bar{1}\bar{1}1$	=	76. 3	»	»
111, $\bar{1}\bar{1}1$	=	100.32	100.37	»

Selon Naumann :

$$a:b:c = 1,3312:1:0,9052, \quad \gamma = 83^\circ 13'.$$

Formes observées :

$$\infty\bar{P}\infty, \quad \infty\bar{P}\infty, \quad 0P, \quad \infty P, \quad \bar{P}\infty, \quad -P.$$

Selon Weiss :

$$a:b:c = 1:0,9052:1,3312, \quad aoc = 96^\circ 47'.$$

Il

d'un $\infty a : \infty b : c$,

chlor $a : b : c$.

L

dan

La $b : h = 1 : 0,9869$.

for

M

P, M, e', $d^{\frac{1}{2}}$.

ex

cri

pa

de 100 (*fig.* 3 et 4).

g 100, 010 (*fig.* 5).

C 111.

111; 011.

111; 011, 010 (*fig.* 6).

Fig. 3.

Fig. 5.

Fig. 6.

Hémitropies dont l'axe d'hémitropie [100] ou la face d'hémitropie 001

$$= o P (\text{Naumann}) = \infty a : \infty b : c (\text{Weiss}) = P (\text{Lévy}).$$

Les cristaux hémitropes sont quelquefois simples, comme dans la *fig.* 7, et quelquefois complexes, comme dans la

Fig. 7.

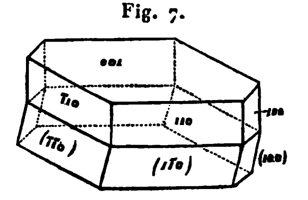
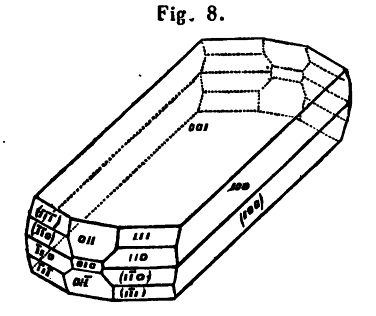


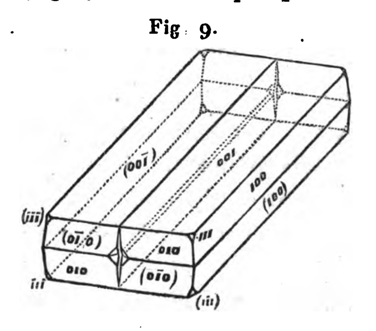
fig. 8. Il est alors difficile de les distinguer des cristaux

Fig. 8.



trimétriques; on s'en rend compte en supposant qu'ils résultent de quatre cristaux hémitropes autour de [100], comme dans la *fig.* 9. Il arrive quelquefois que plusieurs

Fig. 9.



cristaux, comme ceux de la *fig.* 8, se groupent entre eux par 001.

Il est digne de remarque que les cristaux des *fig.* 2, 3, 4, 5 et 7 ont été obtenus en présence de l'acide chlorhydrique, et que sans cet acide on n'a eu que des cristaux comme ceux de la *fig.* 8, qui, sans le secours du clivage et des caractères optiques, ne pourraient se distinguer des cristaux trimétriques.

Clivage 001 et 110 net et facile. Le clivage 110 des cristaux hémitropes de la *fig.* 8 présente des angles rentrants.

Éclat vitreux dans les cassures, et gras dans les faces.

Dureté un peu plus grande que celle du gypse.

Les cristaux sont optiquement positifs; la ligne de symétrie, soit [010], en est la ligne moyenne principale. On voit les anneaux colorés à travers les faces de clivage 110, et le plan des axes optiques paraît perpendiculaire à l'axe du prisme 110. A travers les clivages 110 des cristaux hémitropes de la *fig.* 7, on voit deux systèmes d'anneaux.

L'angle des axes optiques vus à travers les faces 110 et $\bar{1}10$ est de 74°. Par une grossière mesure à travers 001 et $01\bar{1}$, on a pu déterminer $r = 1,58$ à peu près; et comme les axes optiques apparents ne s'éloignent que de peu de degrés des normales à 110 et 110, il est permis d'en conclure que l'angle intérieur des axes optiques n'est pas bien éloigné de 78°.

Oxyde de triéthylphosphine et dichlorure de platine.

Il ne se forme aucun précipité quand on mélange les solutions aqueuses de ces deux corps, quelque concentrées qu'elles soient; mais quand on ajoute l'oxyde anhydre à une solution concentrée de dichlorure de platine dans l'alcool absolu, il se sépare après quelques moments des cristaux d'une combinaison de platine. Celle-ci est extrêmement soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'al-

cool, insoluble dans l'éther. Quand on ajoute de l'éther à la solution alcoolique, le sel se précipite, quoique avec difficulté, sous forme cristalline. La solution alcoolique, abandonnée à une évaporation spontanée, fournit de belles lames hexagonales appartenant au système monoclinique, et souvent de dimensions assez grandes. Malheureusement le sel, étant extrêmement soluble, ne s'obtient que difficilement en quantités considérables.

L'analyse de ces cristaux m'a conduit à la formule un peu complexe

$$C^{24}H^{60}P^{4}O^{3}Pt^{2}Cl^{6} = 3[(C^{2}H^{5})^{3}PO],(C^{2}H^{5})^{3}PCl^{2},2PtCl^{2}.$$

I. $0^{gr},4187$ du sel de platine ont donné 0,4632 d'acide carbonique et 0,2545 d'eau.

II. $0^{gr},5185$ du sel de platine précipité par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné 0,1092 de platine et 0,4808 de chlorure d'argent.

Cette formule exige :

	Théorie.		Expérience. I.	Expérience. II.
C^{24}	288	30,95	30,17	»
H^{60}	60	6,45	6,75	»
P^{4}	124	13,33	»	»
O^{3}	48	5,16	»	»
Pt^{2}	197,4	21,21	»	21,06
Cl^{6}	213	22,90	»	22,93
	930,4	100,00		

Le sel platinique a été aussi examiné par M. Quintino Sella.

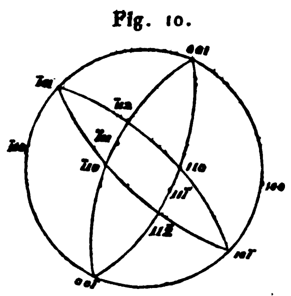
Système monoclinique :

100, 101 = 27° 19′, 101, 001 = 46° 23′, 010, 111 = 41° 4′.

Formes observées :

100, 001, 110, $\bar{1}01$, $\bar{1}11$, $\bar{1}12$ (*fig.* 10).

Fig. 10.



Angles.		Calculés.	Observés.
		° ′	° ′
100, 001	=	73.42	73.30
100, 110	=	56.41	»
100, $\bar{1}01$	=	143.30	»
100, $\bar{1}11$	=	116.39	»
100, $\bar{1}12$	=	108.18	»
001, 110	=	81. 8	81. 8
001, $\bar{1}01$	=	69.48	69.48
001, $\bar{1}11$	=	78.54	78.51
001, $\bar{1}12$	=	61.15	61.14
110, $\bar{1}10$	=	66.38	66.38
110, $\bar{1}01$	=	116.12	116.23
110, $\bar{1}11$	=	63.26	»
110, $11\bar{1}$	=	19.59	»
110, $\bar{1}12$	=	63.26	»
110, $11\bar{2}$	=	37.37	«
$\bar{1}01$, $\bar{1}11$	—	56. 6	»
$\bar{1}01$, $\bar{1}12$	=	52.46	52.32
$\bar{1}11$, $11\bar{1}$	=	67.49	»
$\bar{1}11$, $\bar{1}12$	=	17.39	»
$\bar{1}11$, $11\bar{2}$	=	73.52	»
$\bar{1}12$, $11\bar{2}$	=	84.17	»

Selon Naumann :

$a:b:c = 1.5776:1:0,6308; \quad \gamma = 73^\circ 42'$.

Formes observées :

$\infty \breve{P} \infty$, OP, ∞P, $\breve{P} \infty$, P, $\frac{1}{2} P$.

Selon Weiss :

$a:b:c = 1:0,6308:1,5776; \quad aoc = 106^\circ 28'$.

Formes observées :

$a:\infty b:\infty c$; $\infty a:\infty b:c$; $a:b:\infty c$;

$-a:\infty b:c$; $-a:b:c$; $-a:b:\frac{1}{2}c$.

Selon Lévy :

$MM = 66^\circ 38'$, $MP = 98^\circ 52'$, $b:h = 1:1,3343$.

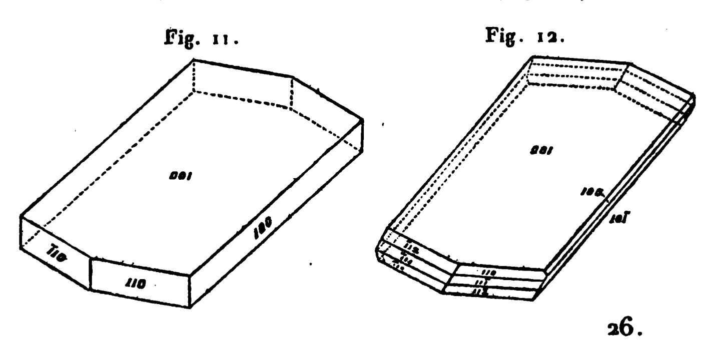
Formes observées :

h', P, M, a', $b^{\frac{1}{2}}$, b'.

Combinaisons observées :

001, 100, 110, (*fig.* 2).
001, 110, $\bar{1}12$, $\bar{1}01$.
001, 110, $\bar{1}12$, $\bar{1}01$, 100, $\bar{1}11$ (*fig.* 12).

Fig. 11. Fig. 12.



Clivages $\bar{1}01$ and 110 nets et faciles, couleur rouge-orangé.

Les axes optiques sont situés en 010, soit le plan de symétrie. On les voit à travers les faces 001 et les clivages $\bar{1}01$; ils font un angle apparent d'environ 64°.

Quand on ajoute du *trichlorure d'or* à la solution concentrée de l'oxyde, il se dépose une huile d'un jaune foncé qui ne cristallise qu'avec peine et après un temps considérable. Ce composé est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand on chauffe la solution aqueuse, l'or est réduit; la transformation que subit l'oxyde de triéthylphosphine dans cette réaction n'a pas été examinée.

Le *chlorure d'étain* forme aussi avec l'oxyde un corps huileux que je n'ai pas réussi à faire cristalliser.

Le *chlorure de mercure* est sans action sur l'oxyde de triéthylphosphine.

Oxychlorure de triéthylphosphine.

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec à travers une couche d'oxyde de triéthylphosphine qu'on a fondu dans un tube en U entouré d'eau bouillante, il se dépose bientôt des cristaux brillants qui disparaissent rapidement, la combinaison produite au commencement de la réaction s'unissant avec un excès d'acide chlorhydrique. Le liquide visqueux qui reste à la fin dans le tube perd, quand on le chauffe, l'excès d'acide chlorhydrique, en laissant une masse cristalline extrêmement déliquescente, très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Pour l'analyse, on a lavé le nouveau corps avec de l'éther absolu et on l'a séché au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide à la température ordinaire ou à 40°. Trois dosages de chlore effectués sur des échantillons obtenus dans des

préparations différentes ont fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},8845$ de matière ont donné 0,6920 de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},3548$ de matière ont donné 0,2918 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},3557$ de matière ont donné 0,2979 de chlorure d'argent.

Les proportions de chlore qui correspondent à ces chiffres donnent des différences beaucoup plus grandes que celles qu'on observe généralement dans les expériences de ce genre : ce résultat est dû évidemment à l'avidité extraordinaire avec laquelle ces cristaux absorbent l'humidité. On ne peut douter cependant que le composé examiné ne soit un oxychlorure de triéthylphosphine représenté par la formule suivante

$$C^{12}H^{30}P^2OCl^2 = (C^2H^5)^3PO + (C^2H^5)^3PCl^2$$

	Théorie.		Expériences. I.	II.	III.
2 équiv. de triéthylphosphine..	236	73,07	»	»	»
1 » d'oxygène..........	16	4,95	»	»	»
2 » de chlore...........	71	21,98	19,35	20,35	20,72
1 » du sel double........	323	100,00			

On ne peut donc obtenir le dichlorure de triéthylphosphine par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde.

L'oxyclorure se comporte avec d'autres corps exactement comme l'oxyde. Il donne avec le dichlorure de platine le même sel platinique qu'on obtient en employant l'oxyde. De même il fournit avec l'iodure de zinc la combinaison d'iodure de zinc et d'oxyde de triéthylphosphine que nous avons déjà décrite. Une fois seulement, dans des conditions

que je n'ai pas observées assez bien sur le moment et qu'après des tentatives répétées je n'ai pas pu réussir à reproduire, il se forma une combinaison de l'oxychlorure avec l'iodure de zinc. Cette substance, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, se sépara de la solution alcoolique en beaux octaèdres incolores et transparents, dont l'analyse a donné le résultat suivant :

$0^{gr},2093$ de sel, précipité par le nitrate d'argent, ont donné 0,2474 d'un mélange d'iodure et de chlorure d'argent.

Si l'on admet, ce qui est probable, que le composé contient 1 équivalent de chlore pour un équivalent d'iode, ce résultat correspond à 50,74 pour 100 de chlore et d'iode.

La formule

$$C^{12}H^{30}P^2OCl^2Zn^2I^2 = (C^2H^5)^3PO, ZnI + (C^2H^5)^3PCl^2, ZnI$$

exige

50,62 pour 100 de chlore et d'iode.

En conséquence, les octaèdres seraient un composé double des sels zinciques de l'oxyde et du chlorure de triéthylphosphine.

Action de la triétylphosphine sur les composés de soufre.

La propriété remarquable que possède la base phosphorée de s'unir au soufre a déjà été mentionnée dans le Mémoire précédent (1). La combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur et donne naissance à une magnifique substance cristalline,

$$C^6H^{15}PS = (C^2H^5)^3PS,$$

correspondant à l'oxyde de triéthylphosphine.

(1) CAHOURS et HOFMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LI, p. 5.



Cette réaction m'a engagé à étudier la manière d'être de la base phosphorée avec plusieurs composés de soufre. Dans tous les cas que j'ai examinés, le résultat final est invariablement le sulfure de triéthylphosphine qui se produit (comme je l'ai déjà dit) par la combinaison directe de la base phosphorée avec le soufre. Mais les conditions dans lesquelles se forme ce sulfure, varient beaucoup, et dans la plupart des cas il ne se présente que comme produit secondaire de la décomposition des produits plus directs, dont quelques-uns m'ont paru mériter un examen plus détaillé.

Dans le cours des expériences que je vais décrire, j'ai préparé des quantités considérables de sulfure de triéthylphosphine. Ce composé, quoique remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise, ne s'obtient cependant pas facilement en cristaux bien formés. Il ne m'est arrivé qu'une ou deux fois d'obtenir des cristaux ayant des faces bien déterminées. Ils ont été examinés par M. Quintino Sella, qui m'a communiqué les résultats suivants :

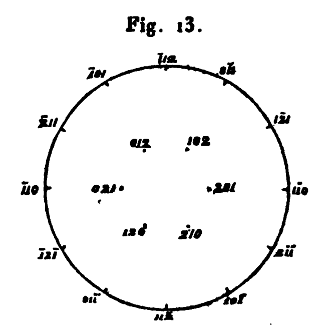
Système rhomboédrique :

$$100,\ 111 = 54^{\circ}35'.$$

Formes observées :

$$10\bar{1},\ \bar{2}1\bar{1},\ 210\ (\textit{fig. } 13).$$

Fig. 13.



Angles.	Calculés.	Observés.
$10\bar{1}, 01\bar{1}$	= 60° 0′	60° 01′
$10\bar{1}, \bar{2}\bar{1}1$	= 30. 0	29.59
$10\bar{1}, 210$	= 50.56	51. 0
$10\bar{1}, 120$	= 71.38	71.34
$\bar{2}\bar{1}1, 210$	= 56.55	»
$\bar{2}\bar{1}1, 120$	= 90. 0	»
210, 120	= 36.44	36.50
210, 021	= 66.10	66.20
210, 012	= 78. 9	»

Selon Naumann :

$$R = 90° 13'.$$

Formes observées :

$$\infty P2, \quad \infty R, \quad \frac{2}{3} P2.$$

Selon Weiss :

$$a = 0{,}8211.$$

Formes observées :

$$a : \frac{1}{2} a : a \infty c; \quad \infty a : a : a : \infty c; \quad a : \frac{1}{2} a : a : \frac{1}{2} c.$$

Selon Lévy :

$$PP = 90° 13'.$$

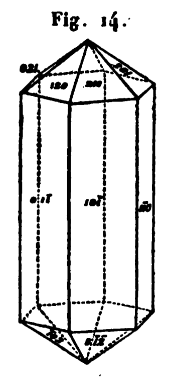
Formes observées :

$$d^1, \quad e^2, \quad b^2.$$

Combinaisons observées :

$10\bar{1}$, 210 (*fig.* 14).
$\bar{1}01$, $\bar{2}\bar{1}0$; $2\bar{1}\bar{1}$.

Fig. 14.



Le sommet des primes hexagonaux est en général mal terminé, parce qu'ils sont souvent vides : il est très-rare de trouver quelques-unes des faces 210 un peu nettes. On n'a eu qu'une fois des traces distinctes de $2\bar{1}\bar{1}$. Du reste l'aspect général des cristaux est celui de petites et longues aiguilles hexagonales. Pendant l'été, les cristaux sont tendres et flexibles : on peut les plier à 180° sans les briser. A une température plus basse ils sont plus durs et beaucoup moins flexibles.

Les cristaux sont optiquement positifs. On peut mesurer la déviation à travers les faces du prisme hexagonal et on en conclut que les indices de réfraction sont pour le rayon extraordinaire $\varepsilon = 1,65$, et pour le rayon ordinaire, $\omega = 1,59$.

Conduite de la triéthylphosphine avec l'hydrogène sulfuré.

La base phosphorée ne réagit aucunement sur l'*acide sulfhydrique*. Mise en contact avec ce gaz sur du mercure,

elle ne montre aucune altération. Il ne se forme aucun sulfure de triéthylphosphine, même en présence de l'air, comme on aurait pu s'y attendre. L'avidité de la base phosphorée pour l'oxygène empêche l'oxydation de l'acide sulfhydrique; une solution de ce dernier gaz dans l'eau, mélangée avec quelques gouttes de triéthylphosphine, peut être préservée dans des vases remplis d'air beaucoup plus longtemps que sans cette addition.

Action de la triéthylphosphine sur le sulfure d'azote.

Le *sulfure d'azote*, $N^2 S^2$ (?), préparé par le procédé de MM. Fordos et Gélis, c'est-à-dire par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone, est décomposé par la triéthylphosphine avec dégagement de chaleur et de lumière. Il se forme du gaz, et il se produit en même temps un liquide jaunâtre, qui se solidifie par le refroidissement en une masse fibreuse et cristalline de sulfure de triéthylphosphine.

Action de la triéthylphosphine sur le mercaptan.

Quand on mélange ces deux corps dans une atmosphère d'acide carbonique, aucun changement n'a lieu, même si on les laisse en contact pour quelque temps, ou si on les chauffe pendant vingt-quatre heures à 100° dans les tubes scellés; mais quand on verse le mélange dans un ballon rempli d'air, on voit apparaître au bout de quelques heures des cristaux de sulfure de triéthylphosphine. Si l'air a un libre accès, les cristaux augmentent; si l'on bouche le ballon, la cristallisation s'arrête. En l'ouvrant de nouveau, on reconnaît que l'air entre, au léger nuage que l'oxygène forme avec la base phosphorée répandue dans l'atmosphère du vase. Quand on a abandonné pendant quelques jours, dans un ballon ouvert, un mélange contenant du mercap-

tan en excès, toute trace de base phosphorée a disparu, et le liquide incolore qui reste est rempli de cristaux de sulfure. En ajoutant de l'eau à ce liquide, il se sépare en deux couches dont la supérieure, surtout par l'exposition à l'air, se solidifie rapidement en une masse imparfaitement cristalline, facilement reconnaissable pour un mélange de mercaptan et de sulfure de triéthylphosphine. Les cristaux impurs, après avoir été exposés quelque temps à l'air, furent dissous dans l'eau et soumis à une nouvelle cristallisation.

0gr,3703 de cristaux séchés sur l'acide sulfurique dans le vide ont donné 0,6485 d'acide carbonique et 0,3304 d'eau.

La formule

$$C^6H^{15}PS = (C^2H^5)^3PS$$

exige :

	Théorie.		Expérience.
C^6........	72	48,00	47,76
H^{15}.......	15	10,00	9,91
P.........	31	20,67	»
S.	32	21,33	»
	150	100,00	

La couche inférieure est de l'alcool aqueux contenant de petites quantités d'oxyde de triéthylphosphine et de mercaptan. Pour enlever ce dernier, on agita le liquide avec de l'oxyde de mercure récemment précipité, et l'on distilla. Le produit, rectifié à plusieurs reprises sur la chaux, donna un liquide clair, brûlant avec une flamme incolore, et doué de toutes les propriétés de l'alcool. L'interprétation de ce résultat paraît au premier coup d'œil extrêmement simple. Le sulfure de triéthylphosphine ne peut résulter directement de la base phosphorée, mais doit son origine à l'oxyde produit d'abord par l'action de l'air; cet oxyde est ensuite décomposé par le mercaptan, et donne du

sulfure de triéthylphosphine et de l'alcool :

$$(C^2H^5)^3PO + \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right\} S = \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right\} O + (C^2H^5)^3PS.$$

Cependant l'expérience démontre que cette équation n'illustre complétement que le résultat final de la réaction. L'oxyde de triéthylphosphine et le mercaptan, mis en contact sous les conditions les plus variées à la température ordinaire et sous pression, ne donnent pas trace de sulfure de triéthylphosphine, et il ne nous reste qu'à supposer que le mercaptan échange son soufre pour l'oxygène de l'oxyde de triéthylphosphine, seulement au moment de la formation de ce dernier, ou, ce qui revient au même, que l'oxygène de l'air, en présence d'une substance aussi avide de soufre que la triéthylphosphine, prend directement la place du soufre dans le mercaptan.

Ces observations m'ont conduit à faire quelques tentatives pour remplacer par du soufre l'oxygène de l'oxyde de triéthylphosphine; mais je n'ai réussi à convertir l'oxyde en sulfure correspondant, ni en le traitant par le sulfure d'ammonium, ni en le soumettant à une ébullition prolongée avec les polysulfures de potassium, tandis que la transformation du sulfure en oxyde a lieu sans difficulté. On aurait pu du reste s'y attendre, en se rappelant l'action réciproque, déjà mentionnée, entre l'oxyde et l'acide chlorhydrique. L'action du sodium sur l'oxyde et sur le sulfure de triéthylphosphine fait aussi ressortir d'une manière frappante les différents degrés de stabilité de ces corps. Le sulfure se réduit avec la plus grande facilité, à l'état de triéthylphosphine, même au-dessous du point de fusion du sodium, tandis qu'on peut distiller l'oxyde sur le métal sans lui faire éprouver la moindre altération (1). Chauffé

(1) On a dit dans le Mémoire précédent qu'on pouvait reproduire la base phosphorée par l'action du sodium sur l'oxyde. L'oxyde employé dans cette



avec de l'acide nitrique d'une moyenne concentration, le sulfure se change en oxyde, le soufre étant éliminé sous forme d'acide sulfurique. Le liquide, séparé du précipité obtenu par l'addition d'un sel barytique, évaporé et fondu avec de l'azotate de potasse, ne donne plus une trace de soufre.

Action de la triéthylphosphine sur le disulfure de carbone.

Ces deux corps, mélangés à l'état anhydre, réagissent l'un sur l'autre avec une force telle, qu'il en peut quelquefois résulter une explosion, engendrant ainsi par leur union une substance cristallisée. La meilleure manière de préparer ce composé consiste à mélanger des solutions des deux corps dans l'alcool ou l'éther; la nouvelle substance se sépare instantanément en lames cristallines d'un beau rouge.

Cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool et séché au-dessus de l'acide sulfurique, le nouveau corps a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},3610$ du composé de disulfure de carbone ont donné 0,5750 d'acide carbonique et 0,2490 d'eau.

II. 0^{gr}3595 d'une nouvelle préparation ont donné 0,5790 d'acide carbonique et 0,2481 d'eau.

III. $0^{gr},4180$ d'une troisième préparation ont donné 0,6680 d'acide carbonique et 0,3027 d'eau.

IV. $0^{gr},3505$ de matière, chauffés avec un mélange de carbonate et de chlorate de potasse ont donné 0,8355 de sulfate de baryte.

Ces chiffres conduisent à la formule

$$C^7H^{15}PS^2 = (C^2H^5)^3P + CS^2.$$

---

expérience contenait probablement une petite quantité de triéthylphosphine libre, ce qui a donné lieu à cette erreur.



	Théorie.		Expériences.			
			I.	II.	III.	IV.
C^7	84	43,30	43,43	43,92	43,58	»
H^{15}	15	7,73	7,66	7,67	8,04	»
P........	41	15,98	»	»	»	»
S^2	64	32,99	»	»	»	32,72
	194	100,00				

Les cristaux rouges ne sont pas le seul produit de l'action du disulfure de carbone sur la triéthylphosphine. Un second composé magnifiquement cristallisé se dépose après quelque temps dans l'eau mère. Cette substance, engendrée probablement par une action secondaire de l'air atmosphérique, ne se forme qu'en très-petite quantité; sa nature n'est pas encore établie.

Le composé de triéthylphosphine avec le disulfure de carbone est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, modérément soluble dans le disulfure de carbone, un peu plus soluble dans l'alcool, surtout à chaud. La solution n'a pas d'action sur les couleurs végétales. Par le refroidissement le composé se sépare d'une solution bouillante dans l'alcool, en aiguilles rouges qui ressemblent assez aux cristaux d'acide chromique produits par l'action de l'acide sulfurique concentré sur une solution de chromate de potasse. La solution dans l'éther, abandonnée à elle-même dans un cylindre ouvert, laisse déposer de grands cristaux d'un rouge foncé et bien développés.

M. Quintino Sella a examiné avec soin ces cristaux, et m'a communiqué les résultats suivants :

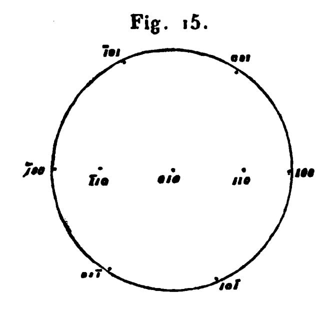
Système monoclinique :

100, 101 $= 29°41'\frac{1}{2}$; 010, 111 $= 74°4'$; 101, 001 $= 27°7'\frac{1}{2}$.

Formes observées :

100, 010, 001, 110, $\bar{1}01$ (*fig.* 15).

Fig. 15.



Combinaisons observées :

100, 110, $\bar{1}01$.
100, 110, 001, 101 (*fig.* 16).
100, 110, 001, $\bar{1}01$, 010 (*fig.* 17).

Fig. 16.

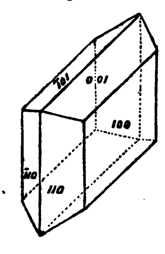
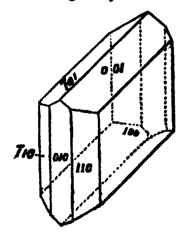


Fig. 17.



Angles.		Calculés.	Observés.
100, 010	=	90° 0'	90° 5'
100, 001	=	56.49	56.49
100, 110	=	27.39	27.39
100, $\bar{1}01$	=	114. 2	114. 2
010, 001	=	90. 0	90. 6
010, 110	=	62.21	62.21
010, $\bar{1}01$	=	90. 0	90. 0

Angles.		Calculés.	Observés.
001, 110	=	61°. 0′	60°.55′
001, $\bar{1}01$	=	57.13	57.13
110, $\bar{1}01$	=	111. 9	110.55
110, $\bar{1}11$	=	124.41	124.42

Selon Naumann :

$$a:b:c = 0{,}9205:1:1{,}5970, \quad aob = \gamma = 56^\circ 49'.$$

Formes observées :

$$\infty \bar{P} \infty, \quad \infty \breve{P} \infty, \quad 0P, \quad \infty P, \quad \bar{P} \infty.$$

Selon Weiss :

$$a:b:c = 1:1{,}5970:0{,}9205, \quad aoc = 123^\circ 11'.$$

Formes observées :

$$a:\infty b:\infty c, \quad \infty a:b:\infty c, \quad \infty a:\infty b:c,$$
$$a:b:\infty c, \quad -a:\infty b:c.$$

Selon Lévy :

$$MM = 124^\circ 41', \quad MP = 119^\circ, \quad b:b = 1:0{,}4885.$$

Formes observées :

$$h', \quad g', \quad P, \quad M, \quad a'.$$

Les faces sont toutes brillantes, à l'exception de la face $\bar{1}01$, qui est souvent terne, et qui, à cause de cette différence d'éclat, peut être facilement distinguée de la face 001. Les faces 100 et 110 laissent voir des stries distinctes parallèles à l'arête d'intersection.

Clivages :

010 très-facile et très-net, quoique quelquefois un peu courbé
100 facile et fibreux.

Les cristaux sont positifs. La ligne moyenne coïncide avec l'axe de symétrie [010], et l'angle des axes optiques est très-ouvert. Dans une lame parallèle à la face 010, l'origine des anneaux est visible, mais leurs centres ne le sont point. Cependant on peut voir les centres à l'aide d'un prisme de verre; et de cette observation jointe au fait que les indices de réfraction ne sont pas très-éloignés de 1,75, on peut conclure que l'angle intérieur des axes optiques ne s'écarte pas beaucoup de 70°. Le plan des axes optiques n'est pas loin d'être parallèle à la face 001, et ne s'en écarte que de quelques degrés en tendant à se rapprocher du plan perpendiculaire à 100. L'axe de symétrie ou de plus petite élasticité a une couleur rouge-violacée très-intense, même pour de petites épaisseurs. L'axe qui est presque parallèle à l'arête 100, soit l'axe de plus grande élasticité, montre une couleur rouge du même genre, mais beaucoup plus claire. L'axe de l'élasticité moyenne a une couleur jaune-paille pour de petites épaisseurs, et jaune-orangé pour des épaisseurs plus grandes. A la lumière polarisée, on observe un polychroïsme très-marqué en regardant à travers les faces 010, car pour de petites épaisseurs la couleur passe d'un jaune pur à un orange foncé. Mais, même dans la lumière ordinaire, le dichroïsme est très-perceptible, car la lumière passe avec une couleur rouge-violacée à travers les faces 100, et avec une couleur rouge-orangé d'une intensité beaucoup moindre à travers les faces 010.

Dureté moindre que celle du gypse.

Les cristaux rouges paraissent doués des propriétés d'une base faible. Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré en produisant un liquide incolore, dont

la potasse ou l'ammoniaque précipite la matière primitive, mais d'une teinte un peu plus légère à cause de son état de division extrême. La solution acide forme avec le dichlorure de platine un sel amorphe d'un jaune pâle, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, qui change de couleur en se desséchant et qui paraît se décomposer. Il prend une couleur sombre, même quand on le dessèche dans le vide; il s'en dégage en même temps des vapeurs d'acide chlorhydrique.

L'analyse de produits provenant de deux préparations différentes a donné les résultats suivants :

$0^{gr},7263$ du sel de platine, traités par le carbonate de sodium, etc., ont donné $0,1885 = 25,95$ pour 100 de platine et $0,7450$ de chlorure d'argent $= 25,37$ pour 100 de chlore.

Dans une seconde détermination :

$0^{gr},1900$ du sel de platine, analysé de la même manière, ont donné $0,200$ de chlorure d'argent $= 26,04$ pour 100 de chlore.

La formule

$$(C^2H^5)^3P, CS^2, HCl, PtCl^2$$

exige

24,66 pour 100 de platine et 26,61 pour 100 de chlore.

Le sel d'or obtenu par un procédé semblable montre des propriétés analogues. Ce sel n'est pas plus propre à l'analyse.

Il n'est pas très-facile de se faire une idée nette de la constitution des cristaux rouges. Selon la formule, le composé peut être regardé comme le sel primaire à triéthylphosphonium de l'acide sulfocarbonique *moins* 1 équivalent d'hydrogène sulfuré et correspondant par conséquent à l'acide sulfocarbamique, dont le sel ammonique est formé, comme on le sait bien, par l'action de l'ammoniaque

sur le disulfure de carbone. Cependant il n'y a pas d'analogie dans les propriétés de ces deux corps.

Le composé rouge montre une tendance remarquable à se transformer en sulfure de triéthylphosphine. En mélangeant sa solution alcoolique avec l'oxyde ou le nitrate d'argent, il se dégage de l'acide carbonique, il se précipite du sulfure d'argent et de l'argent métallique, et la solution filtrée abandonne par l'évaporation des cristaux de sulfure :

$$(C^2H^5)^3P, CS^2 + 2Ag^2O = Ag^2S + Ag^2 + CO^2 + (C^2H^5)^3PS.$$

Le composé de disulfure de carbone subit une altération analogue, même sous l'influence de l'humidité. Des cristaux imparfaitement séchés et gardés dans les tubes fermés par des bouchons de liége se changèrent, en quelques mois, en une masse blanche-jaunâtre demi-fluide, d'une odeur particulière, qui, par la cristallisation dans l'eau bouillante, fournit une quantité considérable de sulfure de triéthylphosphine à l'état de pureté. Afin de fixer par des chiffres cette transformation, les cristaux purifiés furent soumis à l'analyse.

I. $0^{gr},5345$ du sulfure ont donné 0,9440 d'acide carbonique et 0,4915 d'eau.

II. $0^{gr},2460$ du sulfure, oxydés par l'acide azotique, ont donné 0,3810 de sulfate de barium.

La formule

$$(C^6H^{15}PS = (C^2H^5)^3PS$$

exige :

	Théorie.		Expériences.	
			I.	II.
C^6.	72	48,00	48,16	»
H^{15}.	15	10.00	10,21	»
P.	31	20,67	»	»
S.	32	21,33	»	21,27
	150	100,00		

Il est clair que la transformation des cristaux rouges nécessite la coopération des éléments de l'eau. Des cristaux parfaitement secs ont été conservés pendant plusieurs mois dans des tubes scellés sans la moindre altération. La matière fond à 95° et se volatilise à 100°. A l'abri de l'humidité, elle peut être chauffée sous pression à 150° sans subir aucune décomposition. Les choses se passent bien autrement en présence de l'eau. Exposés avec de l'eau pendant quelques jours, dans des tubes scellés, à une température de 100°, les cristaux rouges se transforment peu à peu en aiguilles blanches dans lesquelles on reconnaît facilement le sulfure de triéthylphosphine. La transformation a lieu indépendamment de l'air atmosphérique ; elle s'opère avec la même facilité dans des vases remplis d'air ou d'acide carbonique, ou dans le vide.

Les produits qui accompagnent le sulfure formé dans cette réaction varient suivant le temps pendant lequel les cristaux sont en digestion avec l'eau. Si on laisse refroidir les tubes après un ou deux jours de digestion, le liquide se remplit généralement d'aiguilles blanches, qui sont pourtant mêlées à des prismes rouges, ce qui montre que la transformation n'est pas encore complète. C'est à peine s'il s'échappe du gaz quand on ouvre les tubes ; mais si on chauffe doucement, le liquide dégage du disulfure de carbone en abondance. D'un autre côté, quand les tubes sont chauffés jusqu'à ce que la transformation du corps rouge soit accomplie, ce qui a lieu généralement au bout de trois ou quatre jours de digestion, il se dégage un grand volume de gaz à l'ouverture des tubes et quelquefois ceux-ci éclatent. Le gaz qui se dégage consiste en acides sulfhydrique et carbonique, qui sont évidemment les produits secondaires provenant de l'action prolongée de l'eau sur le disulfure de carbone séparé dans la première phase de l'expérience. Le liquide dont se séparent les cristaux de sulfure a une réaction franchement alcaline, qui n'appartient ni

au sulfure, ni aux cristaux rouges d'où provient ce sulfure, ces deux composés étant sans action sur les couleurs végétales. Pour saisir la substance basique, le liquide est évaporé au bain-marie jusqu'à ce que le sulfure ait été chassé autant que possible; il est alors précipité par l'iodure de zinc, qui, ne se combinant pas avec le sulfure, laisse en dissolution ce qui pourrait rester de cette substance.

Le précipité formé par l'iodure de zinc est demi-solide et ne cristallise que lentement quand on le traite par l'alcool; cependant il n'est pas d'un aspect suffisamment défini pour inviter à l'analyse. Les bases furent donc tout de suite libérées de nouveau par la digestion du précipité avec l'oxyde d'argent; la liqueur fortement alcaline obtenue de cette manière donna par l'acide chlorhydrique et le dichlorure de platine, un sel de platine d'une solubilité moyenne, cristallisé en beaux octaèdres qui, après la purification nécessaire par l'eau bouillante, fut reconnu par l'analyse comme le composé de méthyltriéthylphosphonium.

0gr,3799 du sel de platine, traité par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné $0,1110 = 29,21$ pour 100 de platine.

La formule

$$[(CH^3)(C^2H^5)^3P]Cl, PtCl^2$$

exige

29,18 pour 100 de platine.

La solution filtrée résultant du sel octaédrique a donné à l'évaporation les tables hexagonales extrêmement solubles du sel de platine de l'oxyde de triéthylphosphine, dont j'ai parlé au commencement de ce Mémoire.

Les produits de l'action de l'eau sur les cristaux rouges sont donc du sulfure de triéthylphosphine, produit principal, de l'oxyde de triéthylphosphine, de l'hydrate de méthyltriéthylphosphonium et du disulfure de carbone, lequel peut être transformé, en tout ou en partie, en hydro-

gène sulfuré et en acide carbonique. 4 molécules du composé de disulfure de carbone et 2 molécules d'eau contiennent les éléments de 2 molécules de sulfure, de 1 molécule de l'oxyde, de 1 molécule de l'hydrate de méthyltriéthylphosphonium et de 3 molécules de disulfure de carbone :

$$4[(C^2H^5)^3P, CS^2] + \left[2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right] = 2[(C^2H^5)^3PS] + (C^2H^5)^3PO + \left\{\begin{matrix}[(CH^3)(C^2H^5)^3P\\H\end{matrix}\right\}O + 3CS^2.$$

Pendant que j'étais occupé des expériences relatives à l'éclaircissement de ce sujet, j'observai quelquefois de petits cristaux jaunes bien définis, disséminés dans le mélange d'aiguilles blanches et rouges, qui se sont déposés quand on a laissé les tubes où s'opère la digestion se refroidir avant que la transformation fût achevée. Les cristaux jaunes apparaissaient en plus grande quantité vers la fin de l'opération, et étaient reconnus comme un produit secondaire dû à l'action de l'hydrogène sulfuré, dégagé dans la dernière phase de l'opération. Je suis parvenu depuis à préparer les cristaux jaunes par une méthode plus simple et plus sûre. Ce composé remarquable est devenu le point de départ de nouvelles recherches dont je communiquerai plus tard le résultat.

La formation des cristaux rouges par l'union de la triéthylphosphine avec le disulfure de carbone a lieu si rapidement, et avec tant de facilité, que depuis que j'ai observé ce phénomène pour la première fois, j'ai toujours employé le disulfure de carbone comme réactif pour démontrer la présence des bases phosphorées ; car la triméthylphosphine se comporte d'une manière absolument analogue au composé éthylique. Les plus faibles quantités de ces bases peuvent être ainsi reconnues avec facilité et avec certitude. La manière la plus élégante d'observer cette réaction, c'est de

verser le liquide qu'on examine dans un verre de montre et de laisser tomber d'un flacon incliné la vapeur de disulfure de carbone. Le verre se couvre aussitôt d'un joli réseau de cristaux rouges. Il est à peine nécessaire d'ajouter que les cristaux ne se forment que lorsque les bases phosphorées sont à l'état libre. Toutefois on les observe sans difficulté quand on ajoute à un mélange de leurs sels et de disulfure de carbone une goutte de potasse qui met les bases en liberté.

D'un autre côté, la triéthylphosphine peut être employée très-avantageusement dans la recherche du disulfure de carbone. En effet, il n'y a pas, pour cette substance, de réactif plus sensible. On peut démontrer par ce moyen la présence du disulfure dans les portions les plus volatiles de la benzine retirée du goudron de houille. Même la très-faible proportion de disulfure de carbone répandu dans le gaz d'éclairage le plus soigneusement purifié peut être ainsi reconnue sans difficulté, comme je l'ai déjà démontré ailleurs (1). Quand on fait passer du gaz à travers un appareil à boules contenant de l'éther, auquel on a ajouté quelques gouttes de triéthylphosphine, le liquide prend bientôt une teinte rougeâtre dont l'intensité augmente à mesure que l'éther s'évapore, et il finit par déposer sur les parois du vase une délicate efflorescence des cristaux rouges. Un demi-pied cube du gaz actuellement en usage à Londres est suffisant pour cette expérience.

Afin de pouvoir employer le disulfure de carbone avec sûreté comme réactif pour les bases phosphorées, il était nécessaire d'examiner l'action de celui-ci sur les *arsines* et les *stibines*. Le disulfure de carbone n'agit ni sur la *triéthylarsine* ni sur la *triéthylstibine*. J'ai laissé pendant très-longtemps des mélanges de ces bases en contact avec le disulfure, soit à la température ordinaire, soit à 100°,

---

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 87.

sans pouvoir observer la moindre altération. Je me suis également assuré que le disulfure de carbone, au moins à la température ordinaire, est sans action sur l'*hydrogène phosphoré*.

En examinant plus minutieusement l'action de la triéthylphosphine sur les composés du soufre, on ne pouvait omettre l'étude de celle des sulfocyanates organiques. Mon attention fut d'abord appelée sur le sulfocyanate de phényle, que je venais de découvrir à l'époque où je m'occupais de ces réactions. Je dois à l'obligeance de M. Leibius une quantité considérable de ce sulfocyanate, dont la préparation est assez difficile, et dont on trouvera la description détaillée dans un travail sur les dérivés du phényle, que je dois publier prochainement. Cependant j'indiquerai ici la conduite du sulfocyanate de phényle avec les bases phosphorées.

Action du sulfocyanate de phényle sur la triéthylphosphine.

La réaction entre ces deux substances, à l'état anhydre, est très-violente et donne souvent lieu à l'inflammation de la base phosphorée. Le mélange se colore en jaune foncé et dépose quelquefois, par le refroidissement, de magnifiques aiguilles couleur jaune d'uranium. Souvent, au contraire, il reste liquide pendant des heures et même pendant des jours; et c'est seulement quand on le touche avec une baguette de verre qu'il se solidifie en une masse dure et cristalline. Le moyen le plus convenable pour préparer cette substance, consiste à faire réagir le sulfocyanate de phényle sur la triéthylphosphine en présence d'un volume considérable d'éther. Le produit de la réaction étant difficilement soluble dans l'éther froid, se sépare souvent en cristaux, mais plus souvent à l'état d'huile se solidifiant au bout de quelque temps. Pour obtenir le corps à l'état de

pureté parfaite, il suffit de le dissoudre de nouveau dans l'éther bouillant et de le soumettre à une ou deux cristallisations successives.

I. $0^{gr},2160$ des cristaux jaunes, séchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ont donné 0,4923 d'acide carbonique et 0,1585 d'eau.

II. $0^{gr},2422$ de cristaux d'une seconde préparation ont donné 0,5110 d'acide carbonique et 0,1675 d'eau.

III. $0^{gr},3491$ de matière brûlée avec le carbonate de sodium et l'oxyde de mercure ont donné 0,3250 de sulfate de barium (1).

Ces nombres caractérisent le nouveau corps comme combinaison de 1 molécule de triéthylphosphine avec 1 molécule de sulfocyanate de phényle :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P + \left\{\begin{matrix} CN \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} S = C^{13}H^{20}NPS.$$

	Théorie.		Expériences.		
			I.	II.	III.
C^{13}.....	156	61,66	62,16	62,16	»
H^{20}.....	20	7,90	8,14	8,30	»
N......	14	5,54	»	»	»
P......	31	12,25	»	»	»
S......	32	12,65	»	»	12,79
	253	100,00			

La formule ci-dessus est entièrement confirmée par l'analyse de plusieurs sels bien définis, dont il sera question tout à l'heure.

(1) En essayant de doser le soufre à l'état de sulfure d'argent, j'ai trouvé que lorsqu'on fait bouillir la dissolution alcoolique du corps avec du nitrate d'argent, il ne se sépare que la moitié environ du soufre à l'état de sulfure. $0^{gr},3180$ de substance ont donné 0,1491 de sulfure d'argent = 6,05 pour 100 de soufre. En présence de l'ammoniaque, la totalité du soufre est précipitée à l'état de sulfure d'argent.

Les cristaux jaunes sont insolubles dans l'eau, solubles presque en toutes proportions dans l'alcool froid et chaud. Les plus beaux cristaux ont été obtenus par l'évaporation spontanée d'une solution éthérée dans de hauts cylindres ouverts. Quelques-uns de ces cristaux étaient si bien développés, que M. Quintino Sella a été à même de les soumettre à l'examen cristallométrique détaillé que je cite :

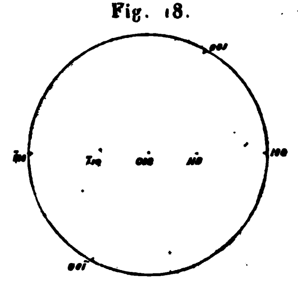
Système monoclinique :

$$100,\ 001 = 61^\circ\,2',\quad 010,\ 110 = 44^\circ\,27'.$$

Formes observées :

100, 010, 001, 110 (*fig.* 18).

Fig. 18.



Combinaisons observées :

110, 001, (*fig.* 19).
110, 100, 001 (*fig.* 20).
110, 001, 100, 010 (*fig.* 21).

Fig. 19.

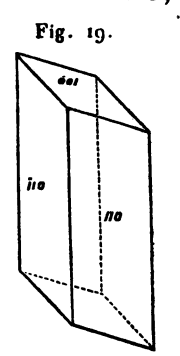


Fig. 20.

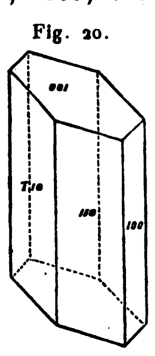
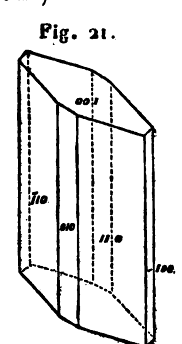


Fig. 21.



Angles.	Calculés.	Observés.
	° ′	° ′
100, 010	= 90. 0	90. 0
100, 001	= 61. 2	60.53
100, 110	= 45.33	45.33
010, 001	= 90. 0	»
010, 110	= 44.27	44.27
001, 110	= 70.10	70.24
110, $\bar{1}10$	= 88.54	88.54

Selon Naumann :

$$b:c = 1:0,8583, \quad \gamma = 61^\circ 2'.$$

Formes observées :

∞P∞, ∞P∞, OP, ∞P.

Selon Weiss :

$$a:b :: 1:0,8583; \quad aoc = 118^\circ 58'.$$

Formes observées :

$a:\infty b:\infty c$, $\infty a:b:\infty c$, $\infty a:\infty b:c$, $a:b:\infty c$.

Selon Lévy :

$$MM = 88^\circ 54', \quad MP = 109^\circ 50'.$$

Formes observées :

h', g', P, M.

Les faces 001 présentent moins d'éclat que les autres qui sont très-brillantes quand on retire les cristaux d'un tube qui contient d'autres cristaux. En contact avec l'air, ils deviennent opaques et les faces perdent leur éclat ; mais ils redeviennent transparents quand on les replace dans le tube avec les autres.

Clivage 100 facile; clivage 110 fibreux.

Le plan des axes optiques est parallèle à (010), soit à l'axe de symétrie. Couleur jaune pâle avec une nuance verte.

Dureté presque égale à celle du gypse.

Si nous essayons d'assimiler ce corps à des substances bien connues afin d'acquérir quelques notions sur l'arrangement moléculaire de ses éléments, nous voyons que son mode de formation et ses réactions désignent clairement *l'urée*. L'urée se produit par la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide cyanique, les cristaux jaunes se forment par l'union de deux substances dérivées respectivement de l'ammoniaque et de l'acide cyanique. Dans l'urée, la faculté que possède l'ammoniaque de s'unir aux acides est préservée; le nouveau corps montre également les caractères bien définis d'une base monacide. Quelle que soit la constitution attribuée à l'urée, il faut l'admettre pour la base nouvelle. Si l'on regarde l'urée comme une diamine monacide :

$$CH^4N^2O = \left.\begin{matrix} (CO)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2,$$

les cristaux jaunes se présentent sous la formule

$$C^{13}H^{20}NPS = \left\{\begin{matrix} (CS)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)(C^6H^5) \end{matrix}\right\} NP.$$

Le nouveau corps est donc une urée; il peut être regardé comme de l'urée ordinaire dans laquelle l'oxygène est remplacé par du soufre, l'hydrogène par de l'éthyle et du phényle, tandis que le phosphore a pris la place de la moitié de l'azote. Considérée à ce point de vue, la formation du nouveau corps présente de l'intérêt; elle offre le premier exemple du remplacement complet de l'hydrogène dans l'urée, remplacement qui restait douteux jusqu'alors, et

elle démontre d'une manière remarquable la persistance du type urée sous l'influence d'une substitution pour ainsi dire accablante. Il est digne de remarque que l'urée oxygénée correspondante est encore à découvrir.

La nouvelle urée possède, comme on l'a déjà dit, les propriétés d'une base organique bien définie. Insoluble dans l'eau, elle se dissout avec la plus grande facilité dans les acides même étendus, en donnant très-souvent naissance à des sels aisément cristallisables, susceptibles de double décomposition et dont on peut précipiter la base en ajoutant avec précaution de la potasse ou de l'ammoniaque.

Chlorure.— La solution de l'urée dans l'acide chlorhydrique chaud et concentré se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline qui, soumise à une seconde cristallisation dans l'eau chaude, fournit des cristaux magnifiques d'un jaune-cadmium, souvent d'un pouce de longueur. Il faut éviter d'employer l'eau bouillante, car elle décompose la substance. Même les cristaux à l'état sec sont altérés à 100°. On doit donc les sécher dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré comme tous les autres sels de cette base.

I. $0^{gr},1953$ de matière ont donné 0,3850 d'acide carbonique et 0,1293 d'eau

II. $0^{gr},5635$ de matière ont donné 0,2850 de chlorure d'argent.

Ces nombres correspondent à la formule

$$C^{13}H^{21}NPSCl = \left[\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ H(C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)(C^6H^5)\end{matrix}\right\} NP\right] Cl.$$

	Théorie.		Expériences.	
			I.	II.
C^{13}........	156	53,88	53,76	»
H^{21}........	21	7,25	7,36	»
N........	14	4,84	»	»
P........	31	10,71	»	»
S........	32	11,06	»	»
Cl........	35,5	12,26	»	12,51
	289,5	100,00		

Bromure. — Exactement semblable par sa préparation et par ses propriétés au sel qui vient d'être décrit.

0^{gr},2835 de bromure ont donné 0,1620 de bromure d'argent.

La formule

$$C^{13}H^{21}NPSBr = \left[\left.\begin{matrix}(CS)''\\ H(C^2H^5)'\\ (C^2H^5)(C^6H^5)\end{matrix}\right\}NP\right]Br$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent d'urée.......	253	75,76	»
1 équivalent d'hydrogène	1	0,29	»
1 équivalent de brome...	80	23,95	24,31
1 équivalent de bromure..	334	100,00	

Sel platinique. — La solution du chlorure donne avec le dichlorure de platine un précipité jaune pâle et légèrement cristallin. Une solution étendue abandonne lentement des cristaux mieux développés, souvent groupés en forme de lis.

0^{gr},4690 de sel de platine, chauffés avec du carbonate de sodium, ont donné 0,0995 de platine et 0,4505 de chlorure d'argent.

La formule

$$C^{13}H^{21}NPSPtCl^{3} = \left[\begin{matrix} (SC)'' \\ H(C^{2}H^{4})^{2} \\ (C^{2}H^{5})(C^{6}H^{5}) \end{matrix} \right\} NP \Big] Cl, PtCl^{2}$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent d'urée........	253	55,11	»
1 équivalent d'hydrogène...	1	0,21	»
1 équivalent de platine.....	98,7	21,49	21,22
3 équivalents de chlore.....	106,5	23,19	23,75
1 équivalent de sel de platine	459,2	100,00	

Je n'ai pas réussi à préparer le sulfate et le nitrate de la base. L'urée se décompose rapidement sous l'influence de ces acides. Toutefois elle forme de belles combinaisons cristallines avec les iodures méthylique et éthylique. Je n'ai examiné que la première de ces substances.

Composé de l'iodure de méthyle. — Quand on verse de l'iodure de méthyle dans une dissolution éthérée de l'urée, le nouveau composé se sépare immédiatement sous la forme d'une huile pesante qui se solidifie rapidement en une masse cristalline. Les cristaux se dissolvent dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, dépose l'iodure en aiguilles magnifiques d'une couleur jaune d'or.

Ces cristaux renferment

$$C^{14}H^{23}NPSI = \left[\begin{matrix} (CS)'' \\ (CH^{3})(C^{2}H^{5})^{2} \\ (C^{2}H^{4})(C^{2}H^{5}) \end{matrix} \right\} NP \Big] I.$$

$0^{gr},3885$ d'iodure ont donné 0,2300 d'iodure d'argent.

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent d'urée........	253	64,06	»
1 équivalent de méthyle....	15	3,79	»
1 équivalent d'iode........	127	32,15	31,97
1 équivalent d'iodure......	395	100,00	

Sel platinique du composé méthylique. — Le chlorure qu'on obtient en traitant le nouvel iodure par le chlorure d'argent donne avec le dichlorure de platine un sel platinique aciculaire. Si on le reprend par l'eau bouillante, il s'y dissout sans décomposition et peut cristalliser de nouveau. Sa composition correspond à celle de l'iodure :

$$C^{14}H^{23}NPS\,PtCl^{3} = \left[\left. \begin{matrix} (CS)'' \\ (CH^{3})(C^{2}H^{5})^{2} \\ (C^{2}H^{5})(C^{6}H^{5}) \end{matrix} \right\} NP \right] Cl,\ PtCl^{2}.$$

$0^{gr},3395$ de sel de platine chauffé avec du carbonate de sodium ont donné 0,0700 de platine et 0,3095 de chlorure d'argent.

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent d'urée........	253	53,47	»
1 équivalent de méthyle....	15	3,16	»
1 équivalent de platine.....	98,7	20,86	20,62
3 équivalents de chlore.....	106,5	22,51	22,55
1 équivalent de sel de platine.	473,2	100,00	

En traitant l'iodure par l'oxyde d'argent, on obtient avec l'iodure d'argent un liquide très-caustique contenant l'hydrate correspondant. La présence, dans la solution, du corps

$$C^{14}H^{24}NPSO = \left. \begin{matrix} [(CH^{3})(CS)''(C^{2}H^{5})^{3}(C^{6}H^{5})NP] \\ H \end{matrix} \right\} O,$$

ne peut être révoquée en doute, car le sel aciculaire si caractéristique se reproduit quand on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique et du dichlorure de platine. Toutefois la base libre se décompose facilement. Quand on fait bouillir, l'odeur du sulfocyanate de phényle devient aussi-

tôt perceptible, et si l'on continue l'ébullition jusqu'à ce que cette odeur ait disparu, on n'obtient plus les aiguilles peu solubles. Il se dépose à leur place par l'évaporation des octaèdres jaune-orangé bien développés, qui, d'après l'analyse, ne sont que le sel platinique de méthyltriéthylphosphonium.

$0^{gr},2210$ de sel de platine précipité par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné $0,0640 = 28,96$ pour 100 de platine.

La formule

$$[(CH^3)(C^2H^5)^3P]Cl, PtCl^2$$

exige

29,18 pour 100 de platine.

L'urée phényl-méthylique se scinde donc simplement par l'ébullition en sulfocyanate de phényle et en oxyde de méthyltriéthylphosphonium. La solution seule, soumise à l'ébullition, dégage le sulfocyanate comme tel; mais, quand on le fait bouillir en présence de l'oxyde d'argent, le sulfocyanate est décomposé, en partie du moins; la solution, d'abord alcaline, devient acide et renferme alors des quantités considérables d'acide sulfurique. Cette transformation démontre clairement la faiblesse des attractions qui cimentent les parties constituantes de cette urée. La même instabilité se rencontre dans toutes les réactions de ce corps. L'acide nitrique, même très-dilué, met le sulfocyanate en liberté, la base phosphorée se transformant en oxyde. Le chlorure est un des sels les plus stables; malgré cela, il s'altère avec facilité. L'addition d'une grande quantité d'eau rend sa solution laiteuse, le sulfocyanate de phényle se séparant en gouttelettes huileuses; elle contient alors le chlorure de triéthylphosphonium. Quand on ajoute de l'ammoniaque à la solution *concentrée* du sel, l'urée, comme on l'a déjà dit, se sépare sans altération et peut être recueillie facilement, en la traitant par l'éther

d'où elle se sépare en cristaux par l'évaporation. Mais si on fait bouillir la solution *étendue* avec de l'ammoniaque, le liquide troublé d'abord s'éclaircit bientôt et dépose, au bout de quelques instants, de beaux cristaux de *phénylsulfocarbamide*, en dégageant en même temps de la triéthylphosphine :

$$\left.\begin{matrix}(CS)''\\(C^2H^5)^3\\(C^6H^5)\end{matrix}\right\}NP + H^3N = (C^2H^5)^3P + \left\{\begin{matrix}(CS)''\\(C^6H^5)\\H^3\end{matrix}\right\}N^2.$$

En traitant le chlorure de l'urée par la potasse, on observe des phénomènes exactement analogues, toutefois les cristaux qui se séparent sont de la *diphénylsulfocarbamide*.

$$2\left[\left.\begin{matrix}(CS)''\\(C^2H^5)^3\\(C^6H^5)\end{matrix}\right\}NP\right] + 4\left[\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right]$$

$$= \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2[(C^2H^5)^3P] + \left\{\begin{matrix}(CS)''\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2.$$

Si on ajoute quelques gouttes de disulfure de carbone à la solution de l'urée, le liquide doucement chauffé se colore en cramoisi foncé, et laisse déposer par le refroidissement les beaux cristaux couleur de rubis $(C^2H^5)^3P, CS^2$, que j'ai mentionnés dans un paragraphe précédent. L'eau mère de ces cristaux fournit par l'évaporation des gouttelettes huileuses de sulfocyanate de phényle. On ne peut conserver l'urée, même quand elle est parfaitement pure et sèche, sans qu'elle subisse une lente altération. Si l'on abandonne les cristaux sous une cloche, ils deviennent d'abord ternes et finissent par se transformer en une masse humide et poisseuse qui dégage une odeur particulière et extrêmement désagréable, ressemblant de loin à celle de l'acide cyanhydrique, tandis qu'on voit apparaître sur le verre un réseau de fines aiguilles qu'on reconnaît facilement pour du sul-

fure de triéthylphosphine. Les cristaux de l'urée fondent à 57°,5, en donnant un liquide jaune, qui, à cause d'un changement léger, ne se solidifie de nouveau qu'avec lenteur et qu'imparfaitement. A 100°, les phénomènes de décomposition deviennent de plus en plus distincts et le corps odorant déjà mentionné se dégage en abondance. L'odeur du même corps se fait sentir d'une manière presque insupportable quand on évapore les eaux mères d'une solution de l'urée dans l'éther. Je ne suis pas encore parvenu à saisir la substance qui possède cette odeur remarquable. Les eaux mères éthérées fournissent par l'évaporation un sirop brun dans lequel se forment après quelque temps de gros cristaux de sulfure de triéthylphosphine. Le résidu soumis à la distillation donne une nouvelle quantité du corps sulfuré.

On observe des transformations exactement semblables, quand on expose à une température de 150 à 160° les cristaux de l'urée dans des tubes scellés à la lampe. La substance brune fondue qui se forme ainsi, se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline, qui n'est plus la substance primitive, mais du sulfure de triéthylphosphine entouré d'un autre corps.

L'examen de cette réaction n'a pas encore été fait d'une manière complète. La nature des derniers produits de cette métamorphose peut néanmoins être prévue jusqu'à un certain point par les résultats obtenus en étudiant la manière dont la triéthylphosphine se comporte avec le *sulfocyanate d'éthyle* et le *sulfocyanate d'éthylène*, dont nous parlerons brièvement dans un des paragraphes suivants.

Action du sulfocyanate d'allyle sur la triéthylphosphine.

Afin de généraliser les relations établies précédemment, j'ai examiné l'action de la base phosphorée sur l'essence de moutarde. Les deux corps réagissent avec une violence ex-

trême; le mélange devient brun, mais ne se solidifie ni par le refroidissement, ni par l'agitation. Toutefois, après quelques jours, le liquide laisse déposer des cristaux bruns qu'il est difficile de purifier. La préparation de ce corps à l'état de pureté réussit cependant facilement, quand la réaction s'accomplit en présence de l'éther. On obtient de cette manière une masse cristalline qu'il suffit de laver au moyen de l'éther froid, et de faire cristalliser ensuite dans l'éther bouillant.

0^{gr},3623 de cristaux séchés au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide ont donné 0,7368 d'acide carbonique et 0,3040 d'eau.

La formule

$$C^{10}H^{20}NPS = \left.\begin{matrix}(CS)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)(C^2H^5)\end{matrix}\right\} NP$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
C^{10}.......	120	55,30	55,46
H^{20}.......	20	9,21	9,32
N........	14	6,45	»
P........	31	14,29	»
S........	32	14,75	»
	217	100,00	

Le composé allylique se comporte sous tous les rapports comme la combinaison de phényle. Il est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool; la solution possède une réaction légèrement alcaline. L'urée nouvelle fond à 68° et se solidifie à 61°. A une température plus élevée, elle se décompose exactement comme la combinaison phénylique. Il se dégage également une odeur particulière, plus repoussante encore, si cela est possible, tandis qu'il se

dépose en grande quantité des cristaux de sulfure de triéthylphosphine.

La combinaison allylique cristallise avec une facilité extraordinaire ; on n'éprouve aucune difficulté à l'obtenir en cristaux transparents et incolores, d'un demi-pouce de longueur et parfaitement développés dans toutes les directions. Je ne me rappelle pas une autre substance organique qui cristallise si facilement. Les cristaux, d'après les mesures de M. Sella, sont isomorphes avec ceux du composé phénylique (1). M. Sella m'a communiqué les détails suivants :

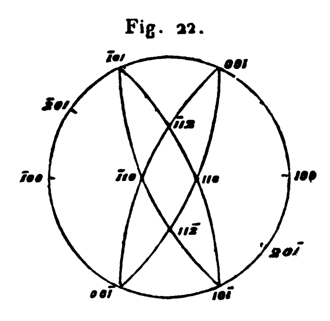
Système monoclinique :

$100, 101 = 35°42'$; $001, 101 = 29°3'$; $010, 111 = 39°22'$.

Formes observées :

$100, 001, 110, \bar{1}01, \bar{2}01, \bar{1}12$ (*fig.* 22).

Fig. 22.



(1) Les deux substances sont isomorphes avec la thiosinamine, l'urée sulfallylique,

$$\left.\begin{matrix}(CS)''\\(C^6H^5)H\\H^2\end{matrix}\right\}N^2,$$

dont la forme a été déterminée par M. Schabus.

Angles.	Calculés.	Observés.
$100, 001 =$	$64°45'$	$64°45'$
$100, 110 =$	66.14	66.14
$100, \bar{1}01 =$	114. 9	114. 9
$100, \bar{2}01 =$	143.50	143.54
$100, \bar{1}12 =$	89.32	89.13
$001, 110 =$	80. 6	80.10
$001, \bar{1}01 =$	49.24	49.25
$001, \bar{2}01 =$	79. 5	79. 7
$001, \bar{1}12 =$	51. 2	51.17
$110, \bar{1}10 =$	47.33	47.31
$110, \bar{1}01 =$	99.30	99.30
$110, \bar{2}01 =$	109. 0	108.54
$110, \bar{1}12 =$	48.23	48.41
$110, 11\bar{2} =$	48.52	48.34
$\bar{1}01, \bar{2}01 =$	29.41	29.38
$\bar{1}01, \bar{1}12 =$	51. 7	51. 2
$\bar{2}01, \bar{1}12 =$	66.20	67. 5
$\bar{1}12, 11\bar{2} =$	87.31	87.55

Selon Naumann :

$$a:b:c = 0,8321:1:0,3984; \quad \gamma = 64°45'.$$

Formes observées :

$$\infty Ᵽ \infty; \quad 0P, \ \infty P, \ Ᵽ \infty, \ 2Ᵽ \infty, \ \frac{1}{2}P.$$

Selon Weiss :

$$a:b:c = 1:0,3984:0,8321; \quad aoc = 125°15'.$$

Formes observées :

$$a:\infty b:\infty c;\quad \infty a:\infty b:c;\quad a:b:\infty c;$$

$$-a:\infty b:c;\quad -\frac{1}{2}a:\infty b:c;\quad -a:b:\frac{1}{2}c.$$

Selon Lévy :

$$MM = 47^\circ 33';\quad MP = 99^\circ 54';\quad b:h = 1:0,7730.$$

Formes observées :

$$h^1, P, M, a^1, a^{\frac{1}{2}}, b^1.$$

Combinaisons observées :

001, 100, 110 (*fig.* 23).
001, $\bar{1}01$, 110 (*fig.* 24).
100, 001, $\bar{1}01$, 110 (*fig.* 25).
100, 001, $\bar{1}01$, 110, $\bar{1}12$ (*fig.* 26).
100, 001, $\bar{1}01$, 110, $\bar{2}01$, $\bar{1}12$ (*fig.* 27).

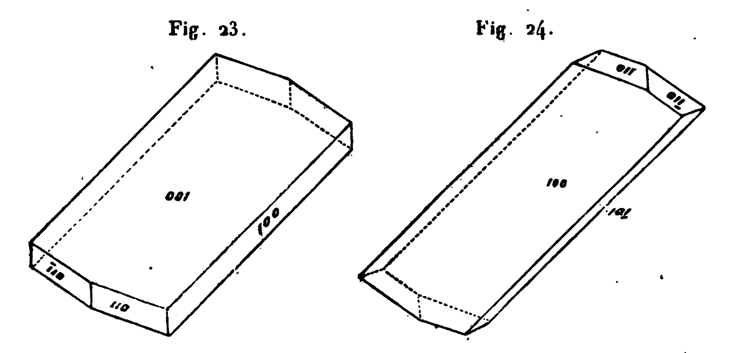


Fig. 23. Fig. 24.

Les cristaux ont quelquefois l'apparence de cristaux trimétriques (*fig.* 25), quelquefois ils sont aplatis parallèlement à 001 et très-allongés dans la direction [010] (*fig.* 23 et 24). Les faces $\bar{1}12$ sont arrondies et se laissent mesurer assez mal, quoiqu'on puisse vérifier les zones

auxquelles elles appartiennent : quelques-unes de ces faces

Fig. 25. Fig. 26.

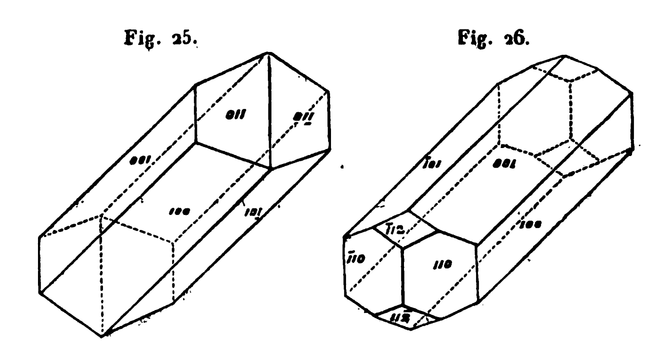
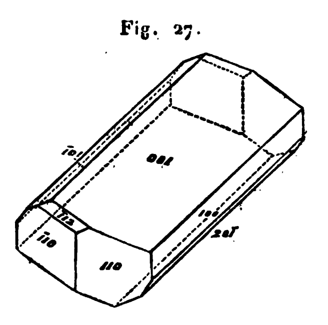


Fig. 27.



manquent quelquefois, et on a eu assez de cristaux avec deux de ces faces seulement (*fig.* 27).

Clivages 100 et 001 faciles et nets.

Les axes optiques sont dans le plan de symétrie, soit 010.

La bissectrice n'est pas loin d'être normale à $\bar{1}01$. On voit un système d'anneaux soit à travers les faces 100, soit à travers les faces 001 ; et l'on voit l'autre système à travers les faces 001. L'angle apparent des axes optiques est de 38° environ, si on voit le premier système d'anneaux à travers 100 ; et de 68° $\frac{1}{2}$ environ, si on voit ce système d'anneaux à travers $20\bar{1}$. L'indice moyen de réfraction, soit celui correspondant au rayon qui vibre parallèlement à [010], est

$\beta = 1,657$. On en conclut que l'angle intérieur des axes optiques est d'environ $72°\frac{1}{2}$.

Dureté moindre que celle du gypse.

Sel platinique. — Je me suis contenté de vérifier la formule de l'urée allylique par l'analyse du sel de platine. Ce composé se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique, et la solution donne par le dichlorure de platine un précipité jaune pâle, en écailles, d'un éclat soyeux, et qui fond en huile jaune dans l'eau bouillante.

0gr,5605 de cristaux séchés au-dessus de l'acide sulfurique, précipités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1282 de platine.

La formule

$$C^{10}H^{21}NPSPtCl^3 = \left[H \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)(C^3H^5) \end{matrix} \right\} NP \right] Cl, PtCl^2$$

exige :

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent de composé d'allyle.	217	51,28	»
1 équivalent d'hydrogène......	1	0,23	»
1 équivalent de platine........	98,7	23,32	22,87
3 équivalents de chlore........	106,5	25,17	»
1 équivalent de sel de platine...	423,2	100,00	

La base d'allyle décrite dans les pages précédentes a la composition du sulfocyanate de triéthylallylphosphonium,

$$\left. \begin{matrix} (CS)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)(C^3H^5) \end{matrix} \right\} NP = \left\{ \begin{matrix} CN \\ [(C^2H^5)^3(C^3H^5)] \end{matrix} \right\} S.$$

J'ai pensé qu'il y aurait de l'intérêt à comparer cette dernière combinaison avec la base allylique. L'iodure d'allyle agit avec une grande énergie sur la triéthylphosphine. Le produit de cette réaction, solide, étant repris par l'alcool, donne de belles aiguilles d'iodure de triéthylallylphosphonium.

$0^{gr},6740$ d'iodure, séché dans le vide, ont donné 0,5535 d'iodure d'argent = 44,38 pour 100 d'iode.

La formule

$$[(C^2H^5)^3(C^3H^5)P]I$$

exige

44,40 pour 100 d'iode.

Traité par le chlorure et l'oxyde d'argent, l'iodure donne le chlorure et l'hydrate correspondant. Ces derniers ressemblent dans tous les rapports aux composés de tétriéthylphosphonium. Le chlorure donne avec le dichlorure de platine un sel qui cristallise facilement en octaèdres.

L'hydrate de triéthylallylphosphonium forme avec l'acide sulfocyanique un sel difficilement cristallisable, qui se dissout rapidement dans l'eau et diffère entièrement, comme on pouvait s'y attendre, de la base allylique qui a la même composition.

Action de la triéthylphosphine sur les sulfocyanates d'éthyle et d'éthylène.

C'est en vain que j'ai essayé de produire des urées composées analogues aux combinaisons de phényle et d'allyle par l'action de la triéthylphosphine sur les sulfocyanates de méthyle, d'éthyle et d'amyle. Ces corps, il est vrai, agissent sur la triéthylphosphine, même à la température ordinaire; dans le cas du sulfocyanate de méthyle, l'action est même très-vive; mais on n'a pas réussi à obtenir des combinaisons définies. On a abandonné, pendant des mois, du sulfocyanate d'éthyle en contact avec la triéthylphosphine, sans obtenir aucune combinaison cristalline. Cette absence d'analogie ne doit d'ailleurs exciter aucune surprise, quand on se rappelle combien le sulfocyanate d'éthyle et ses homo-

logues diffèrent, surtout dans leurs rapports avec l'ammoniaque, des sulfocyanates d'allyle et de phényle.

Quand on chauffe, pendant quelques heures, à 100°, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de ces sulfocyanates et de triéthylphosphine, il se dépose après le refroidissement une grande quantité de cristaux de sulfure de triéthylphosphine. Ces cristaux sont enveloppés d'une substance brune visqueuse, soluble à un certain degré dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool qui prend une couleur verte. Pour dégager de ce mélange le produit complémentaire de la réaction, la masse semi-cristalline obtenue par l'action du *sulfocyanate d'éthyle* fut agitée avec de l'éther qui la sépara du sulfure, puis évaporée avec un excès d'acide chlorhydrique. Ensuite le résidu fut redissous dans l'eau; une certaine quantité d'impuretés brunes restait alors insoluble. La liqueur filtrée donna avec le trichlorure d'or un précipité jaune sale, qui, traité par l'hydrogène sulfuré et précipité de nouveau par une solution d'or, etc., prit enfin les caractères du sel d'or pur de *tétréthylphosphonium*.

$0^{gr},2240$ de sel d'or traité par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné $0,0910 = 40,62$ pour 100 d'or.

La formule

$$[(C^2H^5)^4P]Cl, AuCl^3,$$

exige

$$40,53 \text{ pour } 100 \text{ d'or.}$$

Le chlorure préparé au moyen du sel d'or fournit avec le dichlorure de platine le sel platinique de tétréthylphosphonium cristallisé en beaux octaèdres.

$0^{gr},6300$ de sel de platine traité par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné $0,1784 = 28,31$ pour 100 de platine.

La formule

$$[(C^2H^5)^4P]Cl, PtCl^2$$

exige

28,02 pour 100 de platine.

L'action du sulfocyanate d'éthyle sur la triéthylphosphine peut être représentée par l'équation

$$\left.\begin{matrix} CN \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} S + 2[(C^2H^5)^3P] + \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = (C^2H^5)^3PS + \left\{\begin{matrix} [(C^2H^5]^4P] \\ H \end{matrix}\right\} O + HCN.$$

Je n'ai pas réussi à établir par une expérience directe la production de l'acide cyanhydrique qui figure dans cette équation. Mais cet acide apparaît, sans qu'on puisse s'y méprendre, dans ses produits de décomposition. La substance brune qui accompagne le sulfure de triéthylphosphine et l'hydrate de tétréthylphosphonium, est riche en azote; lorsqu'on la fait bouillir quelque temps avec de l'acide chlorhydrique, elle donne du chlorure d'ammonium en abondance. C'est précisément à cause de la présence de l'ammoniaque parmi les produits de la réaction qu'il devient nécessaire de précipiter le tétréthylphosphonium en premier lieu sous la forme de combinaison aurique.

J'ai aussi examiné l'action du *disulfocyanate d'éthylène* sur la triéthylphosphine. Elle est très-vive, même à la température ordinaire. Quand on verse de la triéthylphosphine dans une solution alcoolique concentrée de sulfocyanate d'éthylène, le liquide se solidifie immédiatement en une masse cristalline d'une blancheur éclatante de sulfure de triéthylphosphine. Il est digne de remarque que la même décomposition a lieu aussi quand les substances réagissantes sont dissoutes dans l'éther anhydre. La transformation que le sulfocyanate d'éthylène subit sous l'influence de la triéthylphosphine est complétement analogue à celle que le composé d'éthyle éprouve quand on le soumet à la même influence. Au lieu d'un dérivé de tétréthylphospho-

nium, le sulfocyanate d'éthylène produit le cyanure d'un métal diatomique, c'est-à-dire d'un *diphosphonium éthylène-hexéthylique*.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CN)^2\\(C^2H^4)''\end{matrix}\right\}S^2}_{\text{Sulfocyanate d'éthylène.}} + 4\underbrace{[(C^2H^5)^3P]}_{\text{Triéthylphosphine.}} = 2\underbrace{[(C^2H^5)^3PS]}_{\text{Sulfure de triéthylphosphine.}}$$

$$+ \underbrace{\left[(C^2H^4)''\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3P\\(C^2H^5)^3P\end{matrix}\right.\right]''(CN)^2}_{\text{Dicyanure d'éthylènehexéthyldiphosphonium.}}$$

En raison de la température peu élevée à laquelle la réaction est accomplie, l'acide cyanhydrique n'est pas changé dans cette circonstance et on peut le reconnaître sans difficulté au moyen des réactifs ordinaires. Le diphosphonium qui se forme en même temps peut être séparé en forme de sel platinique exactement de la même manière que le tétréthylphosphonium décrit précédemment. Le produit de la réaction, débarrassé autant que possible du sulfure par une évaporation répétée et en dernier lieu en le traitant par l'éther, fut ensuite précipité par le dichlorure de platine. On purifia le sel platinique en le traitant par l'hydrogène sulfuré et en le précipitant de nouveau. En répétant plusieurs fois cette opération, il prit enfin le caractère d'un composé pur.

$0^{gr},2745$ de ce sel ont donné $0,0804 = 29,29$ pour 100 de platine.

La formule

$$\left[(C^2H^4)''\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3P\\(C^2H^5)^3P\end{matrix}\right.\right]''Cl^2, 2\,PtCl^2$$

exige

29,27 pour 100 de platine.

Comme j'entrerai dans un examen détaillé des composés diphosphoniques dans une des sections suivantes de ces recherches, il n'est pas nécessaire que je donne ici plus de développements au sujet de cette réaction.

En terminant ce paragraphe, je dois ajouter quelques remarques sur la manière dont se comporte le *sulfocyanate de triéthylphosphonium* sous l'influence de la chaleur. On obtient facilement ce sel en dissolvant la triéthylphosphine dans l'acide sulfocyanique. Soumis à l'action de la chaleur, il se volatilise en partie sans décomposition; toutefois la plus grande portion se décompose, et le sulfure de triéthylphosphine et la combinaison de cette base avec le disulfure de carbone, en même temps que le disulfure de carbone libre, paraissent parmi les produits volatils de la réaction. Il reste dans la cornue une substance brune, mal définie, donnant, quand on la traite par un alcali, une quantité appréciable d'ammoniaque. Je n'ai pas examiné en détail cette transformation, mais il est clair que l'un des produits directs de la réaction est du sulfocyanate d'ammonium dont la décomposition ultérieure explique la présence du disulfure de carbone aussi bien que les autres produits observés. Le résidu doit naturellement contenir les divers composés engendrés par l'action de la chaleur sur le sulfocyanate d'ammonium.

Action des arsines et des stibines sur les sulfocyanates de phényle et d'allyle.

La facilité avec laquelle on obtient les composés contenant de l'azote et du phosphore, me fit essayer la production de combinaisons analogues avec l'arsenic ou l'antimoine à la place du phosphore. J'ai donc traité dans des tubes scellés le sulfocyanate de phényle et l'essence de moutarde successivement par la *triéthylarsine* et la *triéthylsti-*

bine, d'abord à la température ordinaire, puis à des températures graduellement croissantes. Mais dans aucune de ces expériences le résultat ne répondit à l'attente. En effet, les arsines et les stibines dans leurs caractères chimiques diffèrent de l'ammoniaque beaucoup plus que les phosphines. Si l'on se rappelle que ces corps ne sont plus capables de produire des combinaisons salines avec les acides, la formation d'urées contenant de l'arsenic ou de l'antimoine devient peu probable. En abandonnant pendant quelque temps à la température ordinaire des mélanges de triéthylarsine avec du sulfocyanate de phényle d'un côté, et de sulfocyanate d'allyle de l'autre, on trouva dans les deux cas le liquide traversé par une petite quantité de beaux cristaux aciculaires. On s'assura que dans les deux mélanges les cristaux étaient de même nature, et on les identifia sans peine avec les aiguilles blanches qui se forment graduellement dans la triéthylarsine exposée au contact de l'air atmosphérique.

Action de la triéthylphosphine sur les cyanates.

La formation d'urées sulfurées contenant du phosphore et de l'azote m'engagea à essayer la production des combinaisons oxygénées correspondantes. Quand on met en contact du *cyanate de phényle* avec la base phosphorée, il se dégage beaucoup de chaleur, indiquant une vive réaction chimique entre les deux corps. Le mélange se solidifie, par le refroidissement, en une masse de cristaux brillants, insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'éther et se dissolvant avec peine même dans l'alcool bouillant. Par une seconde cristallisation dans ce dernier liquide, on obtient facilement le nouveau corps à l'état de pureté. Un examen plus attentif de ces cristaux me fit voir toutefois qu'ils n'étaient nullement l'urée composée que je cherchais. L'analyse que je donnerai dans un autre travail, démontra

que les cristaux possédaient encore la composition du cyanate de phényle, qu'ils étaient en effet le *cyanurate de phényle*. La triéthylphosphine ne paraît qu'établir un nouvel arrangement moléculaire des éléments dans le cyanate de phényle. La nature toute particulière de cette métamorphose s'observe bien dans une très-belle expérience. En plongeant une baguette de verre humectée de triéthylphosphinedans une quantité considérable de cyanate de phényle, le liquide s'échauffe aussitôt, et se solidifie au bout de quelques secondes en une masse cristalline et brillante de cyanurate.

On obtient des résultats semblables par l'action de la base phosphorée sur le *cyanate d'éthyle*. Les deux corps peuvent être mélangés sans qu'il y ait dégagement de chaleur, et sans que le liquide se solidifie. Mais la transformation est bientôt indiquée par l'affaiblissement de l'odeur pénétrante du cyanate; et si, dès que l'odeur a disparu, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, pour enlever la base phosphorée libre, l'huile qui nage à la surface se solidifie promptement en une masse cristalline qui présente, après une seconde cristallisation dans l'eau bouillante, toutes les propriétés du *cyanurate d'éthyle*.

Lorsqu'on fait passer un courant d'*acide cyanique* dans la triéthylphosphine, l'odeur de l'acide cyanique disparaît, tandis que la base phosphorée devient trouble et donne un dépôt blanc d'*acide cyanurique*.

J'ai eu occasion de me convaincre, à propos de ces expériences, que le gaz *acide cyanique* et l'*hydrogène phosphoré* n'agissent pas l'un sur l'autre, du moins à la température ordinaire.

Je désirais naturellement m'assurer si l'action particulière de la base phosphorée sur les cyanates s'étendait aussi aux cyanures. Mais j'ai trouvé que le *cyanure de méthyle* (acétonitrile) ou le cyanure de phényle (benzonitrile) peuvent rester pendant plusieurs jours en contact

avec la base phosphorée à des températures de 100 à 150°, sans éprouver la moindre altération. Si ces corps avaient subi dans ces conditions des changements analogues à ceux qu'éprouvent les cyanates, on aurait pu s'attendre à leur transformation en composés de méthyle et de phényle correspondant à la cyanéthine.

Expériences dans la série du méthyle.

Les faits que j'ai fait connaître précédemment, relativement à l'histoire des composés phosphorés, se rapportent presque exclusivement à l'étude de la triéthylphosphine. C'est seulement dans des cas exceptionnels que j'ai travaillé dans la série méthylique. La triméthylphosphine, en raison de sa volatilité, est bien moins facile à préparer que le composé éthylique et spécialement beaucoup plus difficile à conserver. Cette substance s'oxyde avec une telle rapidité, qu'elle disparaît, pour ainsi dire, des mains de l'opérateur pendant la manipulation. Son odeur, en outre, est insupportable à la longue.

Toutefois j'ai fait sur le composé méthylique quelques expériences dont un léger aperçu formera la conclusion de ce Mémoire.

Les dérivés phosphorés de la série méthylique ont la plus grande analogie avec les composés éthyliques correspondants.

L'oxyde de triméthylphosphine produit avec l'iodure de zinc, avec le dichlorure de platine et avec le trichlorure d'or les homologues des divers composés obtenus par l'oxyde de triéthylphosphine.

En soumettant la triméthylphosphine, soit pure, soit dissoute dans l'alcool ou l'éther, à l'action du disulfure de carbone, on voit se reproduire tous les phénomènes que j'ai décrits en détail en étudiant la base éthylée correspondante. Les cristaux rouges qui se forment sont un peu

plus pâles, beaucoup plus volatils et s'altèrent bien plus rapidement. Les composés du disulfure de carbone des séries méthylique et éthylique présentent dans leurs propriétés les mêmes rapports que ceux qu'on observe entre les sulfures des deux séries.

0gr,2586 du composé de disulfure de carbone ont donné 0,3030 d'acide carbonique et 0,1415 d'eau.

La formule

$$C^4H^9PS^2 = (CH^3)^3P, CS^2$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
C^4..........	48	31,58	31,95
H^9..........	9	5,92	6,08
P...........	31	20,39	»
S^2..........	64	42,11	»
	152	100,00	

Les cristaux rouges se transforment avec la plus grande facilité en sulfure de triméthylphosphine. Espérant former de beaux cristaux, semblables à ceux qu'on obtient avec le composé d'éthyle, j'ai laissé refroidir dans un haut cylindre ouvert une solution éthérée chaude des cristaux rouges. La solution, examinée le lendemain, était devenue incolore et déposait par l'évaporation spontanée du sulfure de triméthylphosphine.

Les sulfocyanates phénylique et allylique se combinent facilement avec la triméthylphosphine. La réaction est même plus énergique que celle qu'on observe avec la base éthylique. L'urée composée qui résulte de l'union de la triméthylphosphine avec le sulfocyanate de phényle est un liquide que je n'ai pas pu obtenir à l'état solide. Directement préparée au moyen des substances constituantes, ou séparée de l'un de ses sels cristallins elle se présente sous la forme d'un liquide huileux, légèrement coloré, soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther,

aisément soluble dans l'alcool. En ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré au liquide huileux, il se solidifie graduellement en une masse cristalline d'un jaune de soufre en forme d'aiguilles très-fines qu'on peut soumettre à une nouvelle cristallisation en les reprenant par l'eau ou par l'alcool. J'ai fixé la composition de cette urée phosphorée par le dosage du chlore dans le chlorure.

$0^{gr},2718$ du chlorure ont donné $0,1540$ de chlorure d'argent.

La formule

$$C^{10}H^{15}NPSCl = \left[\left. \begin{matrix} (CS)'' \\ H(CH^3)^2 \\ (CH^3)(C^6H^5) \end{matrix} \right\} NP \right] Cl$$

exige :

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent d'urée........	211	85,25	»
1 équivalent d'hydrogène...	1	0,41	»
1 équivalent de chlore.....	35,5	14,34	14,02
1 équivalent de chlorure....	247,5	100,00	

Quand on met en contact de la triméthylphosphine et de l'essence de moutarde, il se dégage beaucoup de chaleur; la liqueur brune qui résulte de cette réaction dépose graduellement des cristaux prismatiques bien formés, transparents, incolores, dont l'aspect rappelle ceux du composé éthylique correspondant. Ces cristaux n'ont pas été soumis à l'analyse, mais je ne doute pas qu'ils ne soient une urée méthylphosphorée de la série d'allyle :

$$C^7H^{14}NP = \left\{ \begin{matrix} (CS)'' \\ (CH^3)^2 \\ (CH^3)(C^3H^5) \end{matrix} \right\} NP.$$

L'hydrogène phosphoré est sans action sur les sulfocyanates de phényle et d'allyle.

En terminant, je remercie MM. A. Leibius et M. Holzmann de l'assistance qu'ils ont bien voulu me prêter dans quelques-unes des expériences que je viens de décrire.

ANALYSE CHIMIQUE FONDÉE SUR LES OBSERVATIONS DU SPECTRE;

PAR MM. G. KIRCHHOFF ET R. BUNSEN (1).

PREMIER MÉMOIRE.

On sait que beaucoup de substances introduites dans une flamme possèdent la propriété de déterminer dans le spectre de cette flamme des raies brillantes particulières. On peut fonder sur l'existence de ces raies une méthode d'analyse qualitative qui élargit considérablement le domaine des investigations chimiques et permet de résoudre des problèmes jusqu'ici inabordables. Nous nous bornerons dans ce Mémoire à appliquer cette méthode à la recherche des métaux alcalins et alcalino-terreux, et à faire ressortir sa valeur par une série d'exemples.

Les raies du spectre sont d'autant plus visibles, que la température de la flamme est plus élevée et son pouvoir éclairant moindre. La lampe à gaz, décrite par l'un de nous (2), fournit une flamme peu éclairante et d'une température très-élevée; elle se prête parfaitement à l'examen des raies brillantes que donnent certains corps.

La *Pl. II* représente les spectres produits par cette flamme lorsqu'on y introduit les chlorures de potassium, de sodium, de lithium, de strontium, de calcium et de baryum, aussi purs que possible. On y a joint le spectre solaire, pour faciliter l'orientation.

La combinaison du potassium qui a servi à ces essais a été préparée par la calcination du chlorate de potasse, purifié d'abord par six ou huit cristallisations successives.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CX, p. 161.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. C, p. 85.

Le chlorure de sodium a été obtenu en traitant le carbonate de soude pur par l'acide chlorhydrique et soumettant ensuite le produit à un grand nombre de cristallisations répétées.

Le sel de lithium a été purifié par quatorze précipitations successives, au moyen du carbonate d'ammoniaque.

Pour préparer le chlorure de calcium, on a dissous un marbre aussi pur que possible dans l'acide chlorhydrique; cette solution a été précipitée, en deux fois, par du carbonate d'ammoniaque, et la seconde portion du carbonate de chaux ainsi obtenu a été seule transformée en nitrate de chaux; on a dissous ce sel à plusieurs reprises dans l'alcool absolu, puis, après avoir chassé l'alcool, on l'a précipité par le carbonate d'ammoniaque, et l'on a redissous le précipité dans l'acide chlorhydrique.

Pour se procurer du chlorure de baryum pur, on a trituré à plusieurs reprises le sel du commerce avec de l'alcool très-concentré et porté le tout à l'ébullition. Le résidu, débarrassé de l'alcool, a été dissous dans l'eau; une précipitation fractionnée par le carbonate d'ammoniaque a donné deux produits, dont le dernier seul a été redissous dans l'acide chlorhydrique. Le chlorure ainsi obtenu a enfin été soumis à des cristallisations répétées.

Enfin, pour obtenir le chlorure de strontium pur, on a soumis le sel du commerce à des cristallisations répétées dans l'alcool, puis on l'a précipité en deux fois par du carbonate d'ammoniaque; le carbonate de strontiane, obtenu en dernier, a été transformé en nitrate, qu'on a traité par de l'alcool bouillant pour le débarrasser des dernières traces de chaux.

Toutes ces purifications ont été faites, autant que possible, dans des vases de platine.

L'appareil dont nous nous sommes servis pour l'observation des raies du spectre, est représenté *Pl. II*, *fig.* 1. A est une caisse, noircie intérieurement, reposant sur trois

pieds, et dont la base est un trapèze. Les deux parois, correspondant aux côtés obliques du trapèze, font entre elles un angle de 58° environ, et portent les deux petites lunettes B et C. L'oculaire de la première est enlevé, et remplacé par un disque en laiton, muni d'une fente verticale qui se place au foyer de l'objectif. C'est devant cette fente que l'on dispose la lampe D, de manière que l'axe de la lunette rencontre le bord de la flamme. Un peu au-dessous de ce point de rencontre, se trouve maintenu par un support E un fil de platine, très-fin et recourbé en boucle; c'est dans cette boucle que l'on place la perle du chlorure à examiner, préalablement déshydraté. Entre les objectifs des deux lunettes se trouve un prisme de 60°. Ce prisme est supporté par un disque en laiton, mobile autour d'un axe vertical. Cet axe porte, à sa partie inférieure, un miroir G et au-dessus de celui-ci un bras H, servant à faire tourner le prisme et le miroir. En face de ce dernier se trouve disposée une lunette servant à lire les divisions d'une échelle horizontale, placée à une petite distance. En faisant tourner le prisme, on peut amener toutes les parties du spectre derrière le réticule vertical de la lunette C, et faire coïncider ainsi successivement toutes les raies du spectre avec le réticule. A chaque position du spectre correspond une division de l'échelle. Si le spectre est très-peu lumineux, on éclaire le fil de la lunette au moyen d'une lentille qui y projette la lumière d'une lampe, à travers une petite ouverture latérale, pratiquée dans le tube oculaire de la lunette C (1).

Nous avons comparé les spectres, représentés dans la *Pl. II*, et obtenus par les chlorures purs, avec ceux que

(1) Depuis la publication de ce premier Mémoire, MM. Kirchhoff et Bunsen ont fait construire par M. Steinheil, l'habile fabricant d'instruments d'optique de Munich, un appareil préférable pour les recherches à celui qui vient d'être décrit; on trouvera dans un prochain numéro de ces *Annales* la figure et la description du nouvel appareil. (L. GRANDEAU.)



donnent les bromures, iodures, hydrates, carbonates et sulfates correspondants, lorsqu'on les introduit dans les flammes suivantes :

La flamme du soufre,
» du sulfure de carbone,
» de l'alcool aqueux,
» non éclairante du gaz d'éclairage,
» de l'oxyde de carbone,
» de l'hydrogène,
» du gaz tonnant.

Il résulte de nos longues et minutieuses recherches, dont nous pensons devoir passer les détails sous silence, que la nature de la combinaison dans laquelle le métal est engagé, la diversité des phénomènes chimiques qui prennent naissance dans chaque flamme, et la différence énorme des températures produites par ces flammes, *n'exercent aucune influence sur la position des raies du spectre correspondant à chaque métal.*

Les considérations suivantes feront voir combien sont différentes les températures produites par les diverses flammes employées dans ces expériences.

La température d'une flamme est déterminée par l'équation

$$t = \frac{\Sigma gw}{\Sigma ps},$$

dans laquelle t représente la température que l'on veut déterminer, g le poids du corps qui se combine à l'oxygène dans l'acte de la combustion, w la température de combustion de ce corps, p le poids et s la chaleur spécifique de l'un des produits de la combustion.

Si l'on admet pour la température de combustion les

nombres suivants :

Soufre.	2240 calories.
Sulfure de carbone.	3400
Hydrogène.	34462
Gaz des marais	13063
Elaïle.	11640
Ditétryle.	11529
Oxyde de carbone.	2403

et pour la chaleur spécifique des produits de combustion sous pression constante, les nombres de M. Regnault :

Acide sulfureux.	0,1553
Acide carbonique.	0,2164
Azote.	0,2440
Vapeur d'eau.	0,4750

on trouve pour la température produite par les différentes flammes sur lesquelles nous avons opéré :

Flamme du soufre.	2202° centigrades.
» du sulfure de carbone. . . .	2415
» du gaz d'éclairage.	2350 (1)
» de l'oxyde de carbone.	3042 (2)
» de l'hydrogène (dans l'air).	3259 (3)
» du gaz tonnant.	8061 (4)

L'expérience a fait voir qu'une même combinaison donne un spectre d'autant plus intense, que la température de la flamme est plus élevée; et que de toutes les combinaisons d'un même métal, c'est la plus volatile qui, pour une *même* flamme, donne les raies les plus intenses.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 258.
(2) *Gasometrische Methode* von R. Bunsen, p. 254.
(3) *Gasometrische Methode* von R. Bunsen, p. 254.
(4) *Gasometrische Methode* von R. Bunsen, p. 254.

Pour nous assurer d'une manière certaine que chaque métal fait toujours apparaître les mêmes raies, nous avons comparé les spectres obtenus par la méthode citée plus haut, avec ceux que produit l'étincelle électrique éclatant entre des électrodes formés de ces différents métaux.

On a fixé à des fils fins de platine des fragments de potassium, de sodium, de lithium, de calcium et de strontium, et on les a enfermés deux à deux dans de petits tubes scellés hermétiquement, et laissant passer les fils de platine aux deux extrémités; l'espace resté libre entre les deux globules de chaque métal était de 1 à 2 millimètres. Chaque tube a été placé devant la fente de l'appareil et l'on a fait éclater, entre les deux fragments de métal, l'étincelle d'induction fournie par l'appareil de Ruhmkorff; on a pu alors comparer le spectre de cette étincelle avec celui de la flamme du gaz dans laquelle on a introduit le chlorure correspondant au métal renfermé dans le tube. La flamme était disposée en arrière du tube. En produisant des interruptions dans l'appareil d'induction, il était aisé de se convaincre, sans avoir recours à des mesures exactes, que les raies brillantes du spectre de la flamme se produisent sans changement de position dans le spectre de l'étincelle. Indépendamment des raies brillantes produites dans le spectre de la flamme, le spectre de l'étincelle en présenta plusieurs autres, résultant en partie de la présence de métaux étrangers contenus dans les électrodes, et en partie de la présence de l'azote qui remplissait les tubes après que l'oxygène s'était porté sur les électrodes (1).

---

(1) Dans une expérience faite sur des électrodes de strontium, nous avions substitué de l'hydrogène à l'azote renfermé dans le tube; bientôt l'étincelle se forma en arc lumineux, et les parois du tube se couvrirent d'une poussière grisâtre. En ouvrant le tube sous de l'huile de naphte, il se remplit de liquide. Par suite de la température énorme de l'étincelle, l'hydrogène avait sans doute réduit la petite quantité d'oxyde qui recouvrait la surface du métal et qu'on n'avait pu en séparer.



Il paraît donc hors de doute que les raies brillantes du spectre constituent un moyen infaillible pour reconnaître la présence des métaux alcalins et alcalino-terreux. Elles sont un réactif plus sûr et plus rapide que tout autre moyen analytique connu, pour déceler de très-petites quantités de ces corps.

Les spectres que nous avons reproduits sur notre planche se rapportent au cas où la largeur de la fente est telle, que l'on ne puisse distinguer parmi les raies obscures du spectre solaire que les plus apparentes; il faut en outre que le grossissement de la lunette soit faible (environ de 4), et la lumière peu intense. Telles sont les conditions qui nous paraissent les plus avantageuses, lorsque ces observations doivent servir à l'analyse chimique. L'aspect du spectre peut varier considérablement si l'on opère dans d'autres circonstances. Ainsi, si l'on augmente l'intensité du spectre, certaines raies, indiquées comme simples, se dédoublent en plusieurs autres; la raie du sodium, par exemple, se dédouble en deux. Si l'on augmente le pouvoir lumineux de la flamme, il peut se manifester de nouvelles raies, et les rapports d'intensité des premières peuvent changer. En général, sous cette influence, les raies les moins brillantes augmentent plus rapidement en intensité lumineuse que les raies plus brillantes, mais pas au point que l'intensité des premières surpasse celle des secondes. Les raies du lithium sont un exemple frappant de ce fait. Nous n'avons observé qu'une seule exception à cette règle, dans la raie B$a\eta$ qui avec une lumière faible est à peine visible, tandis que B$a\gamma$ apparaît très-nettement, et devient beaucoup plus brillante que la première lorsqu'on augmente l'intensité de la source lumineuse. Ce fait nous paraît d'une grande importance : aussi comptons-nous le soumettre à de nouvelles recherches.

Nous allons maintenant nous occuper de l'influence de chaque métal sur le spectre, la connaissance de ces spectres

étant d'une grande importance pour la pratique; nous tâcherons en même temps de faire ressortir les avantages que l'analyse chimique peut tirer de l'étude de ces phénomènes.

Sodium.

De toutes les réactions du spectre, celle que présente le sodium est la plus sensible. La raie jaune Naα, la seule que ce métal fasse naître dans le spectre, correspond exactement à la raie D de Fraunhofer, et se distingue par des contours très-tranchés et un éclat extraordinaire. Si la température de la flamme est très-élevée, et la quantité de substance employée considérable, on remarque dans le voisinage de la raie les indices d'un spectre continu. Les raies déjà peu intenses en elles-mêmes, produites par d'autres substances, et tombant dans le voisinage de la raie du sodium, deviennent, dans ce cas, encore plus faibles et n'apparaissent très-souvent d'une manière distincte que lorsque celle-ci commence à disparaître.

La réaction du sodium est la plus nette, lorsque l'on emploie ce corps à l'état d'oxyde, de chlorure, de bromure ou d'iodure, ou encore à l'état de sulfate et de carbonate; cependant elle ne manque jamais avec le silicate, le borate, le phosphate et les autres sels de soude indécomposables par la chaleur.

Schwan (1) avait déjà appelé l'attention sur les quantités très-minimes de chlorure de sodium qui suffisent pour donner naissance à la raie caractéristique du sodium.

L'expérience suivante montre bien que jusqu'à présent la chimie ne peut, même de loin, mettre aucune réaction en parallèle avec celle du spectre, quant à la sensibilité. Nous avons fait détoner 3 milligrammes de chlorate de soude mélangés avec du sucre de lait, dans l'endroit de

(1) *Annales de Poggendorff*, t. C, p. 311.

la salle le plus éloigné possible de l'appareil, tandis que nous observions le spectre de la flamme non éclairante d'une lampe à gaz; la pièce dans laquelle s'est faite l'expérience mesure environ 60 mètres cubes. Après quelques minutes, la flamme se colorant en jaune fauve présenta, avec une grande intensité, la raie caractéristique du sodium, et cette raie ne s'effaça complétement qu'après dix minutes. D'après la capacité de la salle et le poids du sel employé pour l'expérience, on trouve facilement que l'air de la salle ne contenait en suspension que $\frac{1}{20000000}$ de son poids de sodium. En considérant qu'une seconde suffit pour observer très-commodément la réaction et que pendant ce temps la flamme emploie 50 centimètres cubes ou 0^{gr},0647 d'air, ne contenant que $\frac{1}{20000000}$ de milligramme de sel de soude, on peut calculer que l'œil perçoit très-distinctement la présence de moins de $\frac{1}{3000000}$ de milligramme du sel de soude. En présence d'une aussi grande sensibilité, on comprendra qu'il est rare que l'air atmosphérique, porté à une haute température, ne présente pas la réaction du sodium. La surface de la terre est plus qu'aux deux tiers couverte d'une solution de chlorure de sodium qui, par le choc incessant des vagues, produit continuellement de la poussière d'eau; les gouttelettes d'eau de mer répandues ainsi dans l'atmosphère abandonnent, par l'évaporation, une poussière très-ténue de chlorure de sodium qui constitue un élément de l'air variable quant à sa proportion, mais qui paraît rarement y faire défaut. Cette poussière est peut-être destinée à fournir, aux êtres d'organisation inférieure, les sels que les animaux supérieurs et les plantes enlèvent au sol. La présence du chlorure de sodium, que l'analyse spectrale décèle si facilement dans l'air, mérite encore à un autre point de vue de fixer l'attention. S'il existe, comme il n'est plus guère permis d'en douter, des influences catalytiques susceptibles de propager les infections miasmatiques, il [est] possible qu'une substance jouissant de propriétés

antiseptiques, comme le sel marin, ne soit pas sans influence contraire quoique n'existant qu'en infiniment petites quantités. Il sera facile de reconnaître par des observations suivies et journalières, si les variations d'intensité de la raie Naα du spectre sont en relation avec l'apparition et la marche des maladies endémiques.

La sensibilité excessive de cette réaction explique suffisamment pourquoi tous les corps qui ont subi l'accès de l'air, pendant un certain temps, donnent naissance à la raie du sodium lorsqu'on les introduit dans la flamme de l'appareil et pourquoi l'on ne parvient que pour un très-petit nombre de substances à faire disparaître entièrement cette réaction, même après un grand nombre de cristallisations successives dans des vases de platine. Un fil de platine de la grosseur d'un cheveu, débarrassé par la calcination des dernières traces de sodium, présente de nouveau la réaction caractéristique de ce corps, après une exposition de quelques heures à l'air. La poussière qui se dépose dans les appartements produit le même effet au point qu'il suffit d'épousseter un livre, à quelques pas de l'appareil, pour faire immédiatement apparaître la raie Naα d'une manière très-intense.

Lithium.

Les combinaisons du lithium, réduites en vapeur, donnent naissance à deux raies très-tranchées, l'une jaune très-faible, Liβ, l'autre rouge et brillante, Liα. Cette réaction surpasse aussi en sensibilité et en certitude toutes les réactions connues de l'analyse chimique ordinaire. Elle ne le cède un peu en sensibilité à celle de la soude probablement que parce que l'œil perçoit les rayons jaunes plus facilement que les rayons rouges. La raie Liα est déjà très-visible lorsque l'on fait détoner un mélange de 9 milligrammes de carbonate de lithine avec du chlorate de potasse et un grand excès de sucre de lait. L'expérience s'est faite dans la même

pièce mesurant 60 mètres cubes ; en faisant un calcul semblable à celui qui a été donné pour le sodium, on trouve que l'œil saisit sûrement la présence de $\frac{9}{10000000}$ de milligramme de carbonate de lithine. $0^{gr},05$ du même sel ont fait persister la raie Li α pendant plus d'une heure.

Les combinaisons dans lesquelles le lithium se reconnaît le plus facilement sont l'oxyde, le chlorure, le bromure et l'iodure ; le carbonate, le sulfate et même le phosphate se prêtent presque aussi très-bien à ces essais. Les silicates à base de lithine, tels que la triphylline, le triphane, la pétalite, le lépidolite, par leur simple immersion dans la flamme, déterminent l'apparition de la raie Li α douée d'un éclat remarquable. On constate ainsi la présence de la lithine dans un grand nombre de feldspaths, par exemple dans l'orthose de Baveno. Quand on opère de cette manière, les raies ne sont visibles que pendant un instant, immédiatement après l'introduction du fragment dans la flamme. Par cette méthode on a trouvé de la lithine dans les micas d'Altenberg et de Penig, tandis qu'on n'en n'a pas constaté l'existence dans ceux de Miask, d'Aschaffenbourg, de Modum et du Bengale. En opérant comme il vient d'être dit, on ne peut pas constater la présence de la lithine dans les silicates qui n'en renferment que des traces ; il faut alors agir de la manière suivante : On fait digérer une petite quantité du silicate à essayer avec de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium, on évapore et l'on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique ; on évapore de nouveau, puis on reprend le résidu sec par de l'alcool absolu. La solution alcoolique, évaporée à siccité, laisse un résidu que l'on traite par une nouvelle quantité d'alcool ; cette dernière solution est enfin soumise à l'évaporation dans un verre de montre aussi plat que possible ; le résidu se laisse alors facilement racler avec un couteau ; on en garnit l'extrémité du fil de platine et on le porte dans la flamme. $\frac{1}{10}$ de milligramme de ce résidu suffit généralement pour

faire l'essai. Les combinaisons autres que les silicates, dans lesquelles on veut rechercher la lithine, sont simplement chauffées avec l'acide sulfurique, ou transformées, par tout autre moyen, en sulfates, puis traitées comme précédemment.

Ces expériences ont conduit à ce fait assez inattendu que la lithine est un des corps les plus généralement répandus dans la nature. C'est ainsi qu'en opérant sur 40 centimètres cubes d'eau de mer, recueillie sous 39° 14' long. O. et 41° 41' lat. N., on y a reconnu facilement la présence de ce corps. Les cendres des fucus poussés par le Golfstream sur les côtes d'Écosse en contiennent de même des traces très-appréciables. Toutes les variétés d'orthose et de quartz des granits de l'Oldenwald en renferment également. On a pu constater de même sa présence dans les eaux d'une source de la pente occidentale du Neckar, à Schlierbach près de Heidelberg, tandis que l'eau de notre laboratoire, ayant sa source dans le gré bigarré, n'en contient pas. Lorsque les eaux minérales contenant de la lithine, en renferment assez pour que, par les moyens analytiques ordinaires, on puisse, quoique difficilement, reconnaître sa présence dans 1 litre de liquide, il suffit souvent d'une seule goutte (1), introduite dans la flamme de l'appareil, pour faire apparaître la raie Liα. Nous avons trouvé de la lithine dans les cendres de tous les bois provenant de l'Oldenwald qui croissent sur un terrain granitique, ainsi que dans les potasses commerciales de Russie et autres. Les cendres de tabac, celles des feuilles et des sarments de vigne, celles des raisins (2), en contiennent également. Les cendres des céréales, recueillies à Waghaüsel, à Deidesheim et à Heidel-

(1) Lorsqu'il s'agit de faire l'expérience avec un liquide, on se sert d'un fil de platine, de l'épaisseur d'un crin de cheval, recourbé en anneau et aplati ensuite sous le marteau; si l'on verse sur cet anneau une goutte du liquide à essayer, il en reste toujours assez pour produire la réaction.

(2) Dans la fabrication industrielle de l'acide tartrique, il se concentre

berg, dans la plaine du Rhin et venant sur un terrain granitique, ainsi que le lait des bestiaux nourris avec ces céréales, contiennent aussi de la lithine (1).

Un mélange de sels volatils de soude et de lithine donne, en même temps que la réaction du sodium, la raie du lithium, sans que l'éclat et la netteté de cette dernière en soient sensiblement altérés. La raie rouge est encore perceptible lorsque la perle que l'on plonge dans la flamme ne contient que 1 millième de sel de lithine, alors que l'œil ne distingue dans la flamme elle-même que la coloration jaune que lui communique la soude. Par suite de la plus grande volatilité des sels de lithine, la raie produite par ce corps persiste moins longtemps que la raie du sodium : aussi lorsqu'on veut rechercher de faibles traces de lithine à côté de la soude, ne faut-il introduire la perle dans la flamme que lorsqu'on observe déjà le spectre, car on n'aperçoit souvent la lithine que pendant un instant dans les premiers produits qui se volatilisent.

L'analyse par le spectre peut être d'un très-grand secours, dans la préparation industrielle des combinaisons du lithium, pour le choix des matières premières, et peut donner des indications utiles pour la recherche de la méthode d'extraction la plus convenable. On reconnaît, par exemple, en volatilisant dans la flamme de l'appareil quelques gouttes d'eaux mères de différentes salines, et en observant le spectre, qu'un grand nombre d'entre elles sont une source de lithine abondante, mais jusqu'à présent ignorée. On peut aussi, dans le courant des opérations, soumettre à un examen rapide les produits secondaires et les eaux de lavage, et chercher, s'il y a lieu, une

---

assez de lithine dans les eaux mères pour qu'on parvienne à en extraire des quantités notables.

(1) M. le D[r] Folwarczny est même parvenu à reconnaître, au moyen de la raie Li α, la présence de la lithine dans les cendres du sang et des muscles de l'homme.



méthode d'extraction préférable à celle dont on faisait usage (1).

Potassium.

Les combinaisons volatiles du potassium donnent naissance à un spectre continu, très-allongé, qui ne présente que deux raies caractéristiques : l'une, Kα, située dans la partie la plus éloignée du rouge et correspondant exactement à la raie obscure A du spectre solaire; l'autre, Kβ, dans le violet, à l'autre extrémité du spectre, et correspondant également à l'une des raies de Fraunhofer; il existe en outre une troisième raie, très-faible et peu caractéristique, correspondant à la raie B de Fraunhofer et ne se produisant que dans les flammes les plus intenses. La raie violette est assez faible, néanmoins elle se prête presque aussi bien que la raie rouge à la recherche du potassium. La position des deux raies, placées aux deux extrémités du spectre visibles dans le champ de l'appareil, rend la réaction peu sensible. Il a fallu pour la produire faire détoner environ 1 gramme de chlorate de potasse avec du sucre de lait; il s'ensuit que l'œil ne peut distinguer par ce moyen qu'environ $\frac{1}{1000}$ de milligramme de chlorate de potasse.

L'hydrate de potasse et tous les sels de potassium à acide volatil donnent, sans exception, cette réaction. Les silicates de potasse, et les autres sels à acide fixe, ne donnent ces raies que lorsqu'ils sont très-riches en potasse. Lorsque cette base n'y est contenue qu'en petite quantité, il faut faire fondre la perle d'essai avec un peu de carbonate de soude pour faire apparaître les raies caractéristiques du potassium. La présence de la soude n'empêche pas la réac-

(1) C'est ainsi qu'en perfectionnant la méthode généralement en usage, nous avons pu retirer de 4 litres environ d'une eau mère, qui par l'évaporation avec l'acide sulfurique ont laissé un résidu de $1^{kil},2$, une demi-once de carbonate de lithine, aussi pur que celui du commerce et dont la valeur est d'environ 140 florins la livre (600 fr. le kilogramme). Nous avons constaté qu'un grand nombre d'autres eaux mères sont tout aussi riches en lithium.

tion du potassium, et n'en altère que fort peu la sensibilité. A l'aide de ces raies, on distingue facilement l'orthose, la sanidine, l'adulaire, de l'albite, de la labradorite, de l'oligoclase et de l'anorthite. Pour reconnaître des quantités très-minimes de potassium, il suffit de calciner légèrement le silicate, sur une lame de platine, avec un excès de fluorure d'ammonium, et d'introduire le résidu dans la flamme, à l'extrémité d'un fil de platine. En opérant ainsi, on trouve de la potasse dans presque tous les silicates. La présence de la lithine, aussi bien que celle de la soude, est sans influence sur l'observation des raies du potassium. Ainsi, en plaçant en face de la fente la cendre d'un cigare dans la flamme de l'appareil, on observe immédiatement avec la plus grande netteté la raie jaune du sodium et les deux raies rouges du potassium et du lithium; ce dernier métal manque rarement dans la cendre du tabac.

Strontium.

Les spectres des métaux alcalino-terreux sont beaucoup moins simples que ceux des métaux alcalins. Le spectre du strontium est surtout caractérisé par l'absence de raies vertes. On y distingue huit raies remarquables : six rouges, une orange et une bleue. La raie orange Srα est accolée à la raie du sodium, du côté du rouge. Les deux raies rouges Srβ, Srγ et la raie bleue Srδ sont les plus importantes sous le double rapport de la position et de l'intensité. Pour éprouver la sensibilité de la réaction, nous avons évaporé brusquement dans une capsule de platine une solution d'une quantité déterminée de chlorure de strontium et poussé la chaleur jusqu'à faire rougir la capsule. Le sel en décrépitant s'est divisé en particules microscopiques s'élevant dans l'air sous forme d'une vapeur blanche. En pesant ensuite la capsule avec le résidu, on a trouvé une perte de 77 milligrammes de chlorure de strontium; celui-ci se trouvait disséminé dans les 77000 grammes d'air de la salle. Après avoir agité l'air à l'aide d'un parapluie déployé

mis rapidement en mouvement, on a pu observer dans l'appareil les raies caractéristiques du strontium. Cette expérience fait voir que l'on peut constater la présence de $\frac{6}{100000}$ de milligramme de chlorure de strontium dans l'air.

Les combinaisons haloïdes du strontium sont celles qui donnent la réaction la plus nette, puis viennent dans l'ordre de sensibilité l'hydrate, le carbonate et le sulfate de strontiane. Les sels à acide fixe ne produisent les raies que difficilement, ou point du tout. Il faut alors humecter la perle avec de l'acide chlorhydrique, après toutefois l'avoir essayée seule. Lorsque la perle renferme de l'acide sulfurique, on commence par la chauffer dans la flamme de réduction, afin de transformer les sulfates en sulfures attaquables par l'acide chlorhydrique. Pour rechercher la strontiane en combinaison avec les acides phosphorique, silicique, borique ou autres acides indécomposables par la chaleur, la marche suivante est la plus convenable à suivre : on désagrége la substance avec du carbonate de soude, mais, au lieu d'effectuer cette opération dans un creuset de platine ordinaire, on se sert d'un fil de platine roulé en spirale conique. On rougit cette spirale et on la plonge dans du carbonate de soude sec et réduit en poudre fine; ce sel est d'ordinaire encore assez humide pour qu'il en adhère en une seule fois au fil de platine une quantité suffisante pour l'opération. La fusion de la masse s'opère beaucoup plus rapidement que dans un creuset ordinaire, la quantité de platine à chauffer étant beaucoup moins considérable et le sel à fondre se trouvant en contact immédiat avec la flamme. Quand le carbonate est en fusion, on y porte, à l'aide d'une petite cuiller en platine, quelques parcelles de la substance à essayer finement pulvérisée; après quelques minutes de chauffe, on laisse refroidir : il suffit alors d'un petit coup frappé à l'extrémité du cône pour en détacher le globule fondu; on le couvre d'un morceau de papier et on l'écrase sur une assiette, à l'aide d'une lame de couteau, de

manière à la réduire en poudre. Cette poudre est ensuite rassemblée avec soin et arrosée d'eau bouillante, que l'on décante après avoir rendu son contact complet avec la poudre en agitant l'assiette dans tous les sens. En répétant plusieurs fois cette dernière opération et chauffant l'assiette, on débarrasse le résidu des matières solubles qu'il contenait sans en perdre des quantités appréciables, la partie insoluble se déposant très-facilement; l'opération réussit encore mieux si, au lieu d'eau pure, on emploie une solution de sel marin. Le résidu contient la strontiane à l'état de carbonate, et il suffit de quelques dixièmes de milligramme de ce sel humecté d'acide chlorhydrique pour produire des raies très-nettes. Il est possible en suivant cette méthode, qui a l'avantage de n'exiger aucun appareil et aucune opération de longue durée, d'effectuer une semblable analyse dans l'espace de quelques minutes.

La réaction du potassium et du sodium n'est nullement gênée par la présence de la strontiane. Les raies du lithium se distinguent aussi parfaitement à côté de celles des métaux précédents, pourvu cependant que la quantité de lithium ne soit pas trop faible relativement à celle du strontium. La raie Liα apparaît alors sous forme d'une ligne étroite très-tranchée, d'un rouge intense sur un fond d'un rouge plus pâle produit par la large raie Srβ.

Calcium.

Le spectre du calcium se distingue à première vue des précédents par une raie orangée, Caβ, très-intense, tout à fait caractéristique. Il y a en outre une raie, Caα, qui existe dans la partie verte du spectre beaucoup plus rapprochée de l'extrémité rouge du spectre que la raie jaune du sodium et la raie orange Srα du strontium; cette seconde raie est tout aussi caractéristique que la première (1). En fai-

(1) Le calcium et ses composés donnent en outre une raie bleue, située

sant détoner un mélange de chlorure de calcium, de chlorate de potasse et de sucre de lait, on obtient une fumée blanche dans laquelle on détermine un spectre qui peut être comparé pour l'intensité à celui que donnent les vapeurs de chlorure de strontium. On a pu arriver ainsi aisément et à coup sûr à reconnaître la présence de $\frac{1}{100000}$ de milligramme de chlorure de calcium. Les combinaisons du calcium volatiles dans la flamme sont les seules qui donnent cette réaction, et celle-ci est d'autant plus nette, que la volatilité du sel est plus grande. Les chlorure, bromure et iodure de calcium se placent en première ligne pour le degré de sensibilité; le sulfate de chaux ne fait apparaître les raies que lorsqu'il a commencé à devenir alcalin; les raies sont alors très-brillantes et persistent pendant longtemps. Le carbonate de chaux ne donne de spectre intense que lorsque l'acide carbonique a disparu.

Les combinaisons de la chaux avec les acides fixes sont sans action sur le spectre de la flamme. Si la combinaison est attaquable par l'acide chlorhydrique, on peut donner naissance à la réaction en opérant de la manière suivante : On place dans la partie peu chaude de la flamme le fil de platine dans la boucle duquel on a introduit quelques milligrammes, ou seulement quelques dixièmes de milligramme de la substance finement pulvérisée, après l'avoir légèrement humectée; et l'on chauffe jusqu'à ce que la matière soit frittée, sans avoir fondu. Si l'on vient ensuite à laisser tomber une goutte d'acide chlorhydrique sur la perle, elle y adhère et on porte le tout dans la partie la plus

---

entre la raie bleue Sr δ du strontium et la raie violette du potassium. Cette raie n'est pas figurée sur la planche, parce qu'elle ne se produit que dans des flammes intenses et n'est visible que lorsqu'on emploie le grand appareil, construit depuis la publication de ce Mémoire dans les *Annales de Poggendorff*. Elle est cependant très-visible à l'aide de cet appareil qui sera décrit dans un prochain cahier des *Annales;* il nous a paru utile de signaler l'existence de cette raie appartenant au spectre du calcium, parce qu'elle pourrait induire en erreur les chimistes qui se servent du nouvel appareil de MM. Kirchhoff et Bunsen. (L. Grandeau.)

chaude de la flamme en face de la fente de la lunette. L'acide chlorhydrique se volatilise sans entrer en ébullition par suite de l'état sphéroïdal qu'il affecte. Si pendant ce temps on regarde dans la lunette, on aperçoit, au moment où les dernières traces de liquide se volatilisent, le spectre brillant du calcium, qui n'est visible que pendant un instant lorsqu'il n'y a que de petites quantités de chaux, et qui persiste plus ou moins longtemps suivant que la substance en renferme plus ou moins.

Ce procédé n'est applicable qu'aux silicates qui sont attaquables par l'acide chlorhydrique; dans le cas contraire, on mélange quelques milligrammes de la substance à essayer aussi finement pulvérisée que possible avec environ 1 gramme de fluorure d'ammonium semi-liquide, on chauffe pour chasser l'excès de réactif, puis on porte le mélange au rouge; on humecte avec une ou deux gouttes d'acide sulfurique le résidu refroidi, et l'on chauffe à plusieurs reprises pour chasser l'excès d'acide. Les métaux se trouvent ainsi transformés en sulfates; on réunit ce résidu à l'aide de l'ongle ou d'une spatule, et au moyen du fil de platine on en introduit environ 1 milligramme dans la flamme de l'appareil. Si la substance renferme du potassium, du sodium et du lithium, on observe les raies de ces métaux simultanément ou successivement; s'il y a en outre du strontium et du calcium, on ne remarque ordinairement les raies caractéristiques de ces corps qu'après la volatilisation des trois premiers. Pour des quantités très-faibles de strontium ou de calcium, la réaction ne se produit pas; il suffit alors de chauffer la perle dans la flamme de réduction, de l'humecter d'acide chlorhydrique, et de la porter de nouveau dans la flamme.

Tous ces essais, qu'ils soient faits directement ou par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique, de l'acide fluorhydrique, du fluorure d'ammonium seul ou en présence des acides sulfurique et chlorhydrique, offrent aux minéralogistes et surtout aux géologues des caractères d'une grande

simplicité, permettant de déterminer sûrement à l'aide des plus petits fragments la nature des nombreux minéraux que présente l'écorce terrestre. Ils présentent surtout de grands avantages pour la détermination des silicates calcaires doubles, si nombreux et qui présentent entre eux tant d'analogie. Ces essais se font en outre très-rapidement et n'exigent que de très-petites quantités de substance, ce qui n'a pas lieu dans les procédés analytiques ordinaires. Quelques exemples feront ressortir les avantages de notre nouvelle méthode.

1. Une goutte d'eau de mer, évaporée à l'extrémité du fil de platine, présente une forte réaction de sodium, puis, après la volatilisation du sel marin, une faible réaction de calcium que l'on peut rendre instantanément très-intense en humectant le résidu avec de l'acide chlorhydrique. Si l'on traite quelques décigrammes de résidu d'eau de mer par de l'acide sulfurique, puis de l'alcool, comme il a été dit pour la recherche du lithium, on obtient facilement les raies caractéristiques du potassium et du lithium. La présence de la strontiane dans les eaux de la mer se démontre le plus facilement en opérant sur les inscrustations des chaudières des bâtiments à vapeur. On dissout ces inscrustations dans l'acide chlorhydrique, on filtre, on évapore à siccité; on reprend le résidu par la plus petite quantité possible d'alcool, la solution alcoolique filtrée, légèrement trouble, dépose après quelques jours un léger précipité coloré en jaune par du chlorure de fer; on recueille ce précipité et on le lave à l'alcool. En brûlant le petit filtre à l'extrémité d'un fil de platine, on obtient un spectre qui présente alors, indépendamment des raies du calcium, les raies très-intenses qui caractérisent le strontium.

2. Les eaux minérales présentent souvent directement les réactions propres au potassium, au sodium, au lithium, au calcium et au strontium. Introduit-on, par exemple, dans la flamme une goutte d'eau de Dürckheim ou de Kreutznach, on observe immédiatement les raies Na α, Li α,

Ca α et Ca β. Si l'on emploie les eaux mères de ces eaux naturelles, ces mêmes raies apparaissent avec un très-grand éclat. A mesure que les chlorures de sodium et de lithium se volatilisent et que le chlorure de calcium devient plus basique, on voit apparaître les raies caractéristiques du strontium, d'abord faibles, qui se développent progressivement et finissent par acquérir toute leur intensité.

On fait donc en quelques instants, seulement à l'aide de l'œil et par l'évaporation d'une seule goutte de liquide, l'analyse complète d'un mélange de cinq corps.

3. Les cendres de cigare, humectées d'acide chlorhydrique et maintenues dans la flamme, font naître dans le spectre les raies Na α, K α, Li α, Ca α et Ca β.

4. Le verre à base de potasse des tubes à analyse donne avec ou sans acide chlorhydrique les raies Na α et K α; traité par le fluorure d'ammonium, puis par l'acide sulfurique, il donne les raies Ca α et Ca β, et des traces de la raie Li α.

5. L'orthose de Baveno, directement ou traité par l'acide chlorhydrique, ne donne que la raie Na α avec des traces des raies K α et Li α; après avoir été traité par le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique, il donne d'une manière très-intense les raies Na α, K α et la raie Li α un peu plus faible. Après la volatilisation des corps ainsi reconnus, et l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, on voit apparaître un instant, d'une manière à peine perceptible, les raies Ca α et Ca β. Le résidu fritté qui adhère au fil de platine après ces observations présente avec le nitrate de cobalt la coloration bleue caractéristique de l'alumine; si l'on ajoute à cela la réaction connue de la silice, on voit que dans l'espace de quelques minutes on a pu constater dans l'orthose de Baveno la présence de la silice, de l'alumine, de la potasse avec des traces de soude, de chaux et de lithine, tandis qu'on a pu s'assurer en même temps de l'absence complète de la baryte et de la strontiane.

6. L'adulaire du Saint-Gothard se comporte comme

l'orthose, avec cette différence que la réaction de la chaux est très-faible et celle de la lithine tout à fait nulle.

7. La labradorite de Saint-Paul, placée directement dans la flamme, ne donne que la raie Naα; mais humectée avec de l'acide chlorhydrique, elle présente avec beaucoup d'éclat les raies Caα et Caβ; après l'avoir traitée par le fluorure d'ammonium, on remarque encore une faible raie Kα et des traces à peine visibles de la raie Liα.

8. La labradorite contenue dans la diorite orbiculaire de Corse s'est comportée de même, seulement la réaction du lithium manquait complétement.

9. La mosandrite de Brewig et la tscheffkinite de l'Oural, chauffées seules, n'ont donné que la réaction de la soude; traitées par l'acide chlorhydrique elles ont fourni en outre les raies Caα et Caβ.

10. Le mélinophane de Lamœ a donné directement la raie Naα; traité par l'acide chlorhydrique, il a donné de plus les raies Caα, Caβ et Liα.

11. La scheelite et le sphène, après un simple traitement par l'acide chlorhydrique, ont donné les raies du calcium avec beaucoup d'intensité.

12. Lorsque le strontium est en quantité très-faible relativement au calcium, on utilise avec avantage pour le reconnaître la raie Srδ. C'est ainsi que l'on peut constater facilement qu'un grand nombre de calcaires neptuniens renferment de petites quantités de strontiane. Les raies Naα, Kα et surtout Liα se produisent sans intermédiaire par l'exposition du calcaire dans la flamme. Après sa transformation en chlorure, on observe les mêmes raies, et en outre souvent la raie Srδ assez visible, mais seulement pendant quelques instants, après la volatilisation des autres chlorures, et un peu avant l'extinction des raies du calcium.

C'est en suivant cette marche que l'on a constaté la présence des raies Naα, Liα, Kα, Caα, Caβ et Srδ dans les

spectres produits par les calcaires suivants :

Calcaire silurien (1) de Kugelbad près de Prague,
Muschelkalk de Rohrbach près de Heidelberg,
Calcaire du lias de Malsch dans le grand-duché de Bade,
Craie d'Angleterre.

Les calcaires suivants ont seulement donné les raies Naα, Liα, Kα, Caα et Caβ avec absence complète de la raie bleue du strontium :

Marbre du terrain granitique d'Auerbach (2),
Marbre dévonien de Gerolstein, dans l'Eifel,
Calcaire carbonifère de Planitz en Saxe,
Calcaire compacte de Nordhausen, dans le Harz,
Calcaire jurassique de Streitberg en Franconie.

On peut se rendre compte, par ce peu d'exemples, de quel intérêt pourront être pour la géodésie des recherches plus étendues et plus approfondies sur les quantités de lithium, de potassium, de sodium et de strontium contenues dans les calcaires de différentes formations, et sur les relations qui existent entre la présence de ces corps et l'âge et l'étendue de ces calcaires; on arrivera peut-être ainsi à des résultats inattendus concernant la nature des mers et des bassins primitifs dans lesquels ces calcaires se sont formés.

Baryum.

Le spectre du baryum est le plus compliqué des spectres des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux. Il se

(1) Pour ce calcaire, la raie du lithium n'a pas pu être reconnue d'une manière positive ; la raie Srδ, par contre, était très-nette.

(2) En suivant le procédé indiqué plus haut, on a pu retirer de 20 grammes de ce marbre assez de nitrate de strontiane pour produire dans le spectre les raies du strontium dans toute leur netteté. Nous n'avons pas recherché si les autres calcaires, traités de même, renferment aussi de la strontiane.



distingue de prime abord des spectres que nous venons d'étudier par deux raies vertes Baα et Baβ, plus intenses que toutes les autres raies du baryum et apparaissant, pour de faibles réactions, avant les autres pour ne disparaître qu'en dernier lieu. Baγ est moins sensible, mais doit cependant être considérée comme une raie caractéristique. Le spectre du baryum est relativement assez étendu, et cette circonstance est en grande partie cause de ce que les réactions du baryum sont beaucoup moins sensibles que celles des corps précédents. Un mélange de $0^{gr},3$ de chlorate de baryte avec du sucre de lait, brûlé dans la salle d'expériences, a fait apparaître dans le spectre de la flamme, la raie Baα pendant un temps très-long et d'une manière très-nette, après qu'on eut convenablement agité l'air de la salle à l'aide d'un parapluie déployé. On peut calculer par cette expérience, ainsi que cela a été fait pour les corps précédemment étudiés, que la réaction se produit avec une parfaite netteté par la présence d'environ $\frac{1}{1000}$ de milligramme de sel de baryum dans la flamme de l'appareil.

Le chlorure, le bromure, l'iodure et le fluorure de baryum, l'hydrate, le carbonate et le sulfate de baryte sont les combinaisons qui donnent la réaction du baryum de la manière la plus remarquable et peuvent être reconnus par leur seule immersion dans la flamme.

Les silicates à base de baryte, attaquables par l'acide chlorhydrique produisent la réaction, comme les silicates calcaires, lorsqu'on les introduit dans la flamme après les avoir humectés avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'harmotome barytique, par exemple, traitée de cette manière, donne naissance simultanément aux raies Caα et Caβ, et aux raies Baα et Baβ.

Les sels de baryte à acides indécomposables par la chaleur qui, soit seuls, soit en présence de l'acide chlorhydrique, sont sans action sur le spectre, doivent être traités par le carbonate de soude, en suivant le procédé indiqué

pour les sels de strontiane, de manière à opérer finalement sur du carbonate de baryte. Lorsque, comme il arrive souvent, le strontium, le calcium et le baryum sont réunis en quantités très-inégales, on dissout les carbonates résultant de la désagrégation dans une goutte d'acide nitrique et l'on évapore ; on reprend ensuite le résidu par l'alcool, afin de dissoudre le sel de chaux. On n'a plus affaire qu'à un mélange de baryte et de strontiane ; si ces deux corps ne sont pas en quantités trop disproportionnées, on les distingue facilement l'un et l'autre dans le spectre. Lorsqu'il s'agit de constater des traces de strontium ou de baryum, on transforme le résidu en chlorure en le calcinant avec du sel ammoniac ; le chlorure de strontium peut alors facilement être enlevé par de l'alcool et se trouve dans un état de concentration suffisant pour être observé dans l'appareil. Lorsque dans une substance aucun des corps à déterminer ne se trouve en quantité trop minime, il est inutile de recourir aux séparations indiquées dans le cours de ces recherches, comme le prouve l'expérience suivante : Un mélange de chlorure de sodium, de potassium, de lithium, de calcium, de strontium, de baryum, ne contenant que $\frac{1}{10}$ de milligramme au plus de chacun de ces sels a été exposé dans la flamme de l'appareil et observé. La raie jaune du sodium Naα s'est fait remarquer en premier lieu, se détachant sur un spectre continu faible ; à mesure que la raie Naα s'affaiblissait, on a pu observer, simultanément et dans toute leur netteté, la raie rouge si intense et si tranchée du lithium, la raie Kα moins brillante et située plus loin que la précédente de la raie du sodium et les deux raies du baryum Baα, Baβ avec leurs nuances particulières et leurs positions caractéristiques. Puis, à mesure que les chlorures de potassium, de lithium et de baryum se volatilisaient, leurs raies s'affaiblirent peu à peu, puis s'effacèrent complétement, dans l'ordre de leur apparition ; en même temps les raies Caα, Caβ du calcium, Srα, Srβ, Srγ, Srδ du strontium se firent

jour comme à travers un nuage et apparurent avec leurs dimensions, leurs nuances et leurs positions respectives ; elles persistèrent ainsi pendant longtemps, puis allèrent en s'affaiblissant, pour s'éteindre enfin complétement au bout d'un temps assez long.

L'absence de l'un ou l'autre de ces métaux dans le mélange est signalée immédiatement par l'absence même des raies qui lui sont propres.

Lorsque par des observations répétées on s'est rendu compte des particularités de chaque spectre, il n'est pas nécessaire pour distinguer les raies d'avoir recours à des mesures rigoureuses ; leur couleur, leur position respective, leur forme, leur intensité et leur éclat particuliers, sont autant de caractères, qui suffisent, pour s'orienter, même à un observateur peu exercé. Ces caractères peuvent être comparés à ceux qui servent à reconnaître par l'aspect les précipités si différents obtenus à l'aide de nos réactifs ordinaires. Tandis qu'un précipité est caractérisé par la propriété qu'il a d'être gélatineux, pulvérulent, caillebotté, grenu ou cristallin, les raies du spectre se distinguent par la netteté ou la diffusion de leurs contours, leur plus ou moins d'étendue, et ainsi de suite. Et, aussi bien que l'on ne se sert dans l'analyse ordinaire que des précipités pouvant se former dans des liqueurs très-étendues, ne fait-on usage dans l'analyse par le spectre que des raies qui peuvent se produire avec les plus petites quantités de matière et qui n'exigent pas une température trop élevée.

Il existe donc un certain rapport d'analogie entre les caractères fournis par l'une et l'autre méthode. Mais, en ce qui concerne l'emploi des phénomènes de coloration comme caractère analytique, la méthode du spectre présente une particularité qui doit la faire préférer à toute

autre méthode connue. Parmi les précipités qui doivent servir de caractères chimiques, la plupart sont blancs, un petit nombre seulement sont colorés; de plus leur coloration n'est pas constante et peut passer par les nuances les plus variées, suivant l'état de division du précipité. Il suffit souvent de la plus petite quantité d'une substance étrangère pour altérer la couleur au point de la rendre méconnaissable; l'on ne peut donc regarder comme un caractère chimique certain les petites différences de nuance des précipités. Les couleurs des raies au contraire apparaissent intactes et leur pureté ne varie nullement avec la présence de matières étrangères. Les positions que ces raies occupent dans le spectre impliquent une propriété chimique capitale et d'une nature aussi immuable que le poids atomique lui-même, et se laissent par suite déterminer avec une exactitude presque mathématique. Il existe en outre une considération qui donne à la méthode d'analyse par le spectre une importance toute spéciale; cette méthode en effet recule presque à l'infini les limites, auxquelles on avait dû jusqu'ici s'arrêter dans la connaissance des propriétés chimiques de la matière. Elle promet de conduire à des résultats précieux concernant la distribution des corps dans les différentes formations géologiques. Les quelques expériences citées dans ce Mémoire amènent déjà à ce résultat inattendu que le lithium et le strontium, en très-petites quantités, doivent avec le sodium et le potassium être comptés parmi les corps les plus répandus dans l'écorce terrestre.

L'analyse du spectre a aussi de l'importance à un autre point de vue. Elle pourra conduire à la découverte d'éléments encore inconnus. S'il existe en effet des corps disséminés en assez petites quantités dans la nature pour avoir échappé à nos moyens ordinaires d'analyse, on peut espérer les découvrir par la simple inspection du spectre. L'expérience nous a fourni l'occasion de confirmer cette

hypothèse. Nous appuyant sur des résultats positifs obtenus par l'observation du spectre, nous croyons pouvoir affirmer avec certitude, qu'outre le potassium, le sodium et le lithium, il existe un quatrième métal alcalin dont le spectre est tout aussi caractéristique et aussi simple que celui du lithium (1). Notre appareil n'indique pour ce métal que deux raies, l'une Cs β bleue et faible correspondant presque à celle de strontium Sr δ, et une seconde Cs α, également bleue, placée un peu plus loin, vers l'extrémité violette du spectre et qui ne le cède en rien à la raie du lithium quant à l'intensité et à la netteté des contours.

Si d'une part, comme nous pensons l'avoir établi, l'analyse par le spectre nous fournit un moyen d'une grande simplicité pour reconnaître les plus petites traces des éléments disséminés dans les corps terrestres, elle ouvre d'un autre côté, aux investigations de la chimie, un champ jusqu'à présent inexploré, et dont les limites s'étendent même au delà de notre système solaire. Comme cette nouvelle méthode d'analyse n'exige que l'observation par la *vision* d'un gaz incandescent, on comprend facilement qu'elle doit être applicable à l'atmosphère du soleil et à celle des étoiles fixes; seulement elle subit une modification par suite de la lumière qu'émettent les noyaux de ces astres. Dans un Mémoire publié par l'un de nous et intitulé : *Relations entre le pouvoir absorbant et le pouvoir émissif des corps pour la chaleur et la lumière* (2), il a été démontré par des considérations théoriques que le spectre d'un gaz en com-

---

(1) Depuis la publication de leur premier Mémoire, MM. Kirchhoff et Bunsen ont confirmé l'existence de ce nouveau métal auquel ils ont donné le nom de *cæsium*, et dont le spectre est figuré sur la *Pl. II* en regard du symbole Cs. Ces savants ont, de plus, découvert un cinquième métal alcalin, le *rubidium*. L'étude des propriétés de ces métaux et de leurs composés fait l'objet d'un Mémoire spécial, dont nous donnerons très-prochainement la traduction dans ces *Annales*. (L. GRANDEAU.)

(2) KIRCHHOFF. *Voir* ces *Annales*, t. LXII, p. 160, 3e série.

bustion se trouve *renversé*, c'est-à-dire que les raies brillantes deviennent obscures, lorsqu'un foyer lumineux assez intense et donnant par lui-même un spectre continu se trouve placé en arrière de la flamme de ce gaz. On peut conclure de ce fait que le spectre solaire avec ses raies obscures n'est autre que le spectre renversé de l'atmosphère du soleil. Par conséquent, pour analyser l'atmosphère solaire il suffit de rechercher quels sont les corps qui, introduits dans une flamme, donnent des raies brillantes coïncidant avec les raies obscures du spectre solaire.

Les faits suivants sont mentionnés dans le Mémoire qui vient d'être cité, comme preuves expérimentales de la loi, déduite de la théorie, qui y est énoncée.

La raie rouge brillante produite par le chlorure de lithium dans le spectre de la flamme du gaz se transforme en raie obscure lorsque cette flamme est traversée par les rayons directs du soleil. Si l'on remplace le chlorure de lithium par du chlorure de sodium, on aperçoit dans le spectre solaire la double raie obscure D, avec une netteté inaccoutumée; cette raie coïncide avec la raie jaune du sodium.

Le spectre de la lumière de Drummond présente cette double raie obscure D lorsqu'on fait traverser à ses rayons la flamme de l'alcool faible dans laquelle on a introduit du chlorure de sodium (1).

---

(1) M. Stockes rapporte (*Phil. Mag.*, mars 1860) que déjà en 1849 M. Foucault a fait une expérience semblable. Il a remarqué, en examinant l'arc voltaïque éclatant entre deux pointes de charbon, que le spectre de cet arc présentait une raie brillante, coïncidant avec la raie obscure D du spectre solaire (*Institut*, 1849, p. 45), et que cette raie devenait obscure lorsque l'arc était traversé par les rayons du soleil ou de l'un des cônes incandescents de charbon. L'expérience mentionnée plus haut donne l'explication de ce phénomène intéressant observé il y a déjà onze ans par M. Foucault, et montre qu'il ne dépend pas de l'une des propriétés encore si énigmatiques à beaucoup d'égards de la lumière électrique, mais bien de la présence dans le charbon d'une combinaison de sodium qui par l'action du courant s'était réduite en vapeur incandescente.

Cette loi nous a paru présenter assez d'intérêt pour que nous ayons cherché à la confirmer encore par d'autres expériences.

Nous avons fait rougir dans une flamme un fil de platine assez fort, puis, au moyen d'un courant électrique, nous avons élevé sa température jusque vers son point de fusion. Ce fil a produit un spectre brillant, sans aucune trace de raies brillantes ou obscures. En introduisant alors entre ce fil incandescent et la fente de la lunette la flamme d'un alcool très-aqueux tenant du chlorure de sodium en dissolution, nous avons pu observer avec une grande netteté la double raie D.

On peut encore produire la raie D dans le spectre d'un fil de platine, rendu incandescent par la seule température d'une lampe, en interposant entre ce fil et la fente un verre à réactif, contenant de l'amalgame de sodium que l'on porte à l'ébullition. Cette expérience est importante en ce qu'elle fait voir que la vapeur de sodium exerce son action absorbante dans le même point du spectre à une température bien inférieure à celle qui produit l'incandescence de la vapeur de sodium aussi bien qu'aux températures les plus élevées que nous puissions produire ou qui se développent dans l'atmosphère solaire.

Nous avons pu renverser les raies brillantes du potassium, du strontium, du calcium et du baryum en employant les rayons solaires et des mélanges de chlorates et de sucre de lait. On a établi devant la fente de l'appareil une petite rigole en fer dans laquelle on a placé le mélange; la disposition adoptée était telle, que les rayons de soleil qui devaient pénétrer dans l'appareil fussent obligés de longer la rigole; on mettait le feu au mélange à l'aide d'un fil de métal rougi. La lunette d'observation était dirigée de telle sorte, que le point d'intersection de ses fils tombait sur la raie brillante du spectre dont on voulait prouver l'inversion. L'observateur devait concentrer toute son attention

sur le moment où se produisait l'explosion du mélange, et voir si à cet instant il se présentait une raie obscure dans la direction de l'intersection des fils; on a pu facilement constater ainsi l'inversion des raies Baα, Baβ et de la raie Kβ. Cette dernière coïncide avec une raie obscure du spectre solaire très-distincte, mais qui n'est pas indiquée par Fraunhofer. Cette raie apparaît beaucoup plus nettement au moment de la détonation que lorsqu'on observe directement le spectre. Pour bien voir, par ce procédé, l'inversion des raies brillantes du strontium, il faut avoir soin de dessécher très-soigneusement le chlorate de strontiane; une trace d'humidité produit au moment de la détonation une dispersion d'une partie du mélange qui remplit alors la flamme de manière à obscurcir la lumière solaire; dans ce cas on n'observe que le spectre *positif* du strontium.

Nous nous sommes bornés dans ce Mémoire à l'étude des spectres des métaux alcalins et alcalino-terreux, comme application à l'analyse des corps terrestres. Nous nous réservons d'étendre ces recherches si dignes d'intérêt à l'analyse des corps qui constituent notre planète et à l'examen de l'atmosphère des astres.

Heidelberg, avril 1860.

EXTRAIT D'UNE LETTRE DE M. KIRCHHOFF A M. ERDMANN (1).

Heidelberg, 6 août 1860.

..... Depuis l'envoi de mon Mémoire à l'Académie des Sciences de Berlin, je n'ai pas cessé de poursuivre mes recherches dans la même direction. J'avais énoncé la loi qu'une flamme absorbe précisément les rayons qu'elle émet elle-même; je ne reviendrai pas sur les preuves théoriques que j'ai données à l'appui de cette loi, ni sur les expériences que M. Bunsen et moi avons faites pour montrer que les raies brillantes du spectre d'une flamme peuvent servir à caractériser les métaux introduits dans cette

(1) *Journ. f. Prakt. Chemie*, t. LXXX, p. 483.

flamme; mon intention est de vous communiquer les résultats de mes recherches concernant l'analyse chimique de l'atmosphère solaire.

Le soleil a une atmosphère gazeuse, incandescente, et qui enveloppe un noyau dont la température est encore plus élevée. Si nous pouvions observer le spectre de cette atmosphère, nous y remarquerions les raies brillantes caractéristiques des métaux contenus dans ce milieu, et nous pourrions par elles déterminer la nature de ces métaux. Mais la lumière plus intense émise par le noyau solaire ne permet pas au spectre de cette atmosphère de se produire directement, elle agit sur lui en le *renversant*, d'après ce que j'ai exposé précédemment, c'est-à-dire que ses raies brillantes paraissent obscures. Nous ne voyons pas le spectre de l'atmosphère solaire lui-même, mais son image négative. Cette circonstance permet de déterminer avec la même certitude la nature des métaux contenus dans cette atmosphère; pour cela il suffit d'avoir une connaissance approfondie du spectre solaire et des spectres produits par chacun des différents métaux.

J'ai eu le bonheur de trouver, dans les ateliers d'instruments d'optique et d'astronomie de M. Steinheil, un appareil fournissant des spectres d'une intensité et d'une pureté auxquelles on n'était certainement pas encore parvenu. Cet appareil se compose essentiellement de quatre grands prismes de flintglass et de deux lunettes d'une perfection rare; il fait voir dans le spectre solaire des milliers de raies dans lesquelles il est aisé cependant de s'orienter grâce aux différences que présentent leur largeur, leur degré d'obscurité, et grâce aussi aux groupements variés qu'elles affectent. J'ai l'intention de reproduire graphiquement dans son entier ce spectre tel qu'on le voit dans l'appareil. Ce travail est terminé pour la partie la plus brillante du spectre, celle qui est comprise entre les raies D et F de Fraunhofer. Je suis parvenu, en donnant aux raies diverses

largeurs et des nuances plus ou moins foncées, à obtenir un dessin qui reproduit le spectre solaire avec tant de fidélité, qu'il est facile à l'inspection de ces deux spectres de reconnaître quelles sont les raies qui se correspondent.

Cet appareil fait voir le spectre d'une lumière artificielle avec la même intensité que le spectre solaire, lorsque le pouvoir éclairant de cette lumière est suffisant. La flamme ordinaire du gaz, dans laquelle on volatilise les combinaisons métalliques, ne suffit généralement pas; mais l'étincelle électrique donne avec la plus grande netteté le spectre du métal constituant les électrodes. Un grand appareil d'induction de Ruhmkorff me fournit des étincelles dont la succession est assez rapide pour permettre d'observer ce spectre aussi commodément que le spectre solaire.

Une disposition très-simple permet de comparer par une seule observation les spectres de deux sources lumineuses. Elle consiste à faire pénétrer par la moitié supérieure de la fente les rayons de l'une des deux sources lumineuses, tandis que la moitié inférieure livre passage aux rayons de l'autre source. Dans ce cas l'un des spectres vient se placer immédiatement au-dessous de l'autre et n'en est séparé que par une simple ligne obscure à peine perceptible. On peut s'assurer ainsi facilement et rigoureusement s'il y a coïncidence de certaines raies de l'un des spectres avec des raies du second. Je me suis assuré de cette manière que toutes les raies brillantes particulières au fer correspondent à des raies obscures du spectre solaire. Je n'ai pas eu à indiquer moins de soixante-dix raies obscures dans le spectre solaire, correspondant aux raies brillantes du spectre du fer; ces raies sont toutes situées dans l'espace que j'ai reproduit et qui se trouve placé entre les raies D et F; ces raies sont dues au fer existant dans l'atmosphère solaire. Angström n'a observé dans le spectre de l'étincelle électrique que trois raies brillantes du fer contenues dans les mêmes limites; M. Masson n'en a guère observé davantage;

M. van der Willigen de son côté dit que le fer ne fait apparaître dans le spectre de l'étincelle électrique qu'un petit nombre de raies et qu'elles sont très-faibles. Je dois attribuer à la puissance de mon appareil le grand nombre de raies brillantes dont j'ai constaté la présence, avec une entière certitude, dans le spectre du fer.

Le fer se distingue donc par le grand nombre de raies remarquables qu'il présente dans le spectre solaire. Le magnésium est intéressant par ce fait qu'il présente dans le spectre solaire le groupe le plus apparent des raies de Fraunhofer, c'est-à-dire le vert qui se trouve désigné par *b* et qui se compose de trois fortes raies. D'autres raies obscures du spectre solaire coïncident d'une manière très-nette, mais cependant beaucoup moins remarquables, avec les raies brillantes du chrome et du nickel. On peut donc considérer comme démontrée par là la présence de ces métaux dans l'atmosphère du soleil. D'autre part, grand nombre de métaux paraissent y manquer complétement. Ainsi les spectres de l'argent, du cuivre, du zinc, du plomb, de l'aluminium, du cobalt, de l'antimoine présentent aussi des raies extraordinairement brillantes, mais ne coïncidant avec aucune des raies obscures du spectre solaire, du moins parmi celles qui sont visibles (1).

J'espère pouvoir fournir bientôt à ce sujet des détails plus circonstanciés.

L'adjonction de l'appareil de Ruhmkorff pourra être d'un grand secours même pour l'examen des substances de notre globe par l'analyse spectrale. Beaucoup de combinaisons métalliques qui, par suite de leur trop grande fixité, ne

(1) M. Kirchhoff a continué ses recherches depuis la publication de cette Note, et j'extrais d'une lettre, que m'a adressée le 25 juillet dernier le savant professeur de Heidelberg, le passage suivant : « ..... Le spectre du silicium présente un grand nombre de raies brillantes, mais elles sont malheureusement très-peu intenses ; ce qui fait que je n'ai pu en dessiner que deux. Ces deux raies ne correspondent à aucune raie obscure du spectre solaire. » D'après cela, il faudrait aussi ranger le silicium parmi les corps qui n'existent pas dans l'atmosphère du soleil. (L. Grandeau)

donnent pas le spectre caractéristique de leur métal dans la flamme seule du gaz, le fournissent dans l'étincelle électrique éclatant entre des électrodes formés de ces combinaisons; il est vrai que dans ce cas le spectre se complique du spectre de l'atmosphère dans laquelle éclate l'étincelle. On ne pourrait, sans un artifice particulier, discerner les raies brillantes dues à la présence du métal de l'électrode du grand nombre de celles qui composent le spectre de l'étincelle elle-même. Cet artifice consiste à faire passer simultanément dans l'appareil les rayons de deux étincelles éclatant entre deux paires d'électrodes, de telle sorte que les rayons de l'une d'elles pénètrent par la partie supérieure de la fente et les rayons de l'autre par la partie inférieure; les deux spectres se verront ainsi l'un au-dessus de l'autre. Si les électrodes des deux étincelles sont purs de toute combinaison métallique, les deux spectres seront identiques; mais si l'on porte sur l'une des paires d'électrodes une combinaison métallique, son spectre apparaîtra avec les raies caractéristiques du métal ajouté; il n'y aura donc plus identité entre les deux spectres, et l'on distinguera facilement les raies qui se sont ajoutées à l'un d'eux, à l'absence de continuité de ces raies dans l'autre spectre. Lorsque l'on a reproduit une fois pour toutes par le dessin ces deux spectres ainsi associés, il est aisé de déterminer quelle est la position qu'occupent les raies des métaux employés. Je me suis assuré que l'on pouvait aussi, à l'aide de cette méthode, déterminer d'une manière sûre et rapide la présence des terres rares, telles que l'yttria, l'erbine, la terbine, etc. L'on doit donc s'attendre qu'avec le secours de l'appareil de Ruhmkorff, on arrivera à appliquer la méthode du spectre à la recherche de *tous* les métaux. J'espère que cette attente sera justifiée par la continuation du travail que M. Bunsen et moi avons entrepris dans le but de rendre cette méthode pratique.

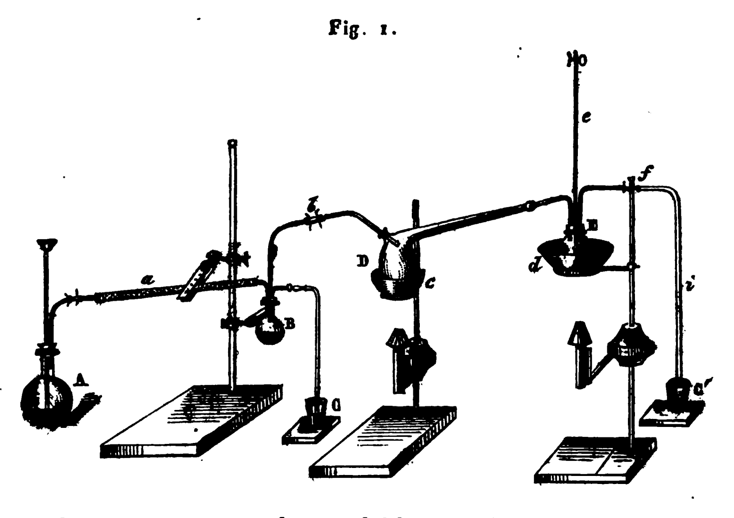
MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Méthode facile pour la distillation du zinc-éthyle; par M. L. Pebal (1).

Volumes égaux d'iodure d'éthyle et d'éther, déshydratés par l'acide phosphorique anhydre, comme l'indique M. Frankland (2), sont introduits dans la cornue D (*fig.* 1) où l'on

Fig. 1.



a placé du zinc granulé préalablement décapé par l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 22 (nouvelle série t. XLII); avril 1861.

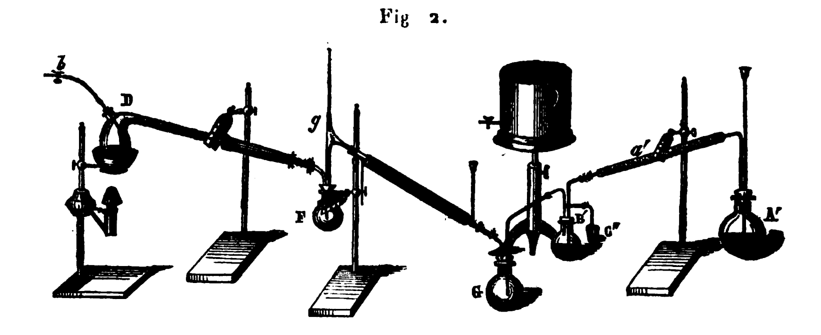
(2) *Annales de Chimie et de Physique*. 3e série, t. XLV, p. 114.

sulfurique et séché ensuite avec soin. L'appareil étant rempli de gaz carbonique, on le laisse reposer environ six heures, *sans chauffer*. Au bout de ce temps on ferme le tube en caoutchouc *b* avec une pince à vis, on chauffe jusque vers 100° le bain-marie *d*, et on porte à une douce chaleur le bain-marie *c*. Lorsqu'une partie de l'acide carbonique dilaté s'est dégagée par le tube *i*, on ferme le tube en caoutchouc *f* et l'on veille à ce que le mercure ne sorte pas par le tube manométrique *e*.

Il est facile de régler la température du bain-marie de telle sorte qu'une pression de $\frac{1}{4}$ d'atmosphère se maintienne dans l'appareil. Dans ces conditions la réaction peut être considérée comme terminée au bout de six heures.

Dès qu'on cesse de chauffer, il est important d'empêcher la rentrée de l'air dans l'appareil. Pour cela il suffit de fermer l'extrémité supérieure du tube manométrique et de dégager lentement de l'acide carbonique après avoir rétabli la communication en *f* et en *b*. En même temps on remplit d'acide carbonique l'appareil (*fig.* 2).

Fig 2.



On procède maintenant à la distillation du zinc-éthyle formé. A cet effet, après avoir fermé en *b*, on met en communication le col de la cornue avec le ballon F, et l'on remplace le bain-marie par un bain d'huile. Le zinc-éthyle se

rassemble dans le ballon F, et l'éther va se condenser plus loin.

Lorsqu'on veut se contenter de préparer une solution éthérée de zinc-éthyle, on peut supprimer le ballon F et engager immédiatement le col de la cornue dans le tube réfrigérant.

Sur les produits d'oxydation de la mannite sous l'influence du noir de platine; par M. Gorup-Besanez.

Lorsqu'on humecte du noir de platine, préparé d'après le procédé de M. Liebig, avec une solution aqueuse et concentrée de mannite, il se manifeste un vif dégagement de chaleur, il se dégage des bulles de gaz, et il s'élève un brouillard blanc acide au-dessus du mélange qui répand une odeur de caramel. Les mêmes phénomènes se manifestent lorsque, après avoir broyé 1 partie de mannite sèche avec 2 parties de noir de platine, on ajoute de l'eau et l'on expose le tout à l'action d'une température de 30° à 40° qu'il importe de ne pas dépasser. Il se dégage une petite quantité d'acides volatils et la masse prend bientôt une réaction franchement acide.

Si l'on continue l'expérience jusqu'à ce que la mannite ait entièrement disparu (ce qui n'a lieu qu'au bout de trois semaines lorsqu'on emploie environ 20 à 30 grammes de mannite), on obtient un liquide incolore ou tout au plus légèrement coloré en jaune, qui renferme, comme produits principaux, un acide particulier, l'*acide mannitique* et un *sucre fermentescible*.

Pour isoler l'acide mannitique, on précipite par le sous-acétate de plomb la liqueur aqueuse qui le renferme et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse de l'acide mannitique ainsi préparé possède, à

l'état de concentration, une saveur acide forte et franche. Elle décompose les carbonates avec effervescence et dissout à la température ordinaire le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. Elle est précipitée incomplétement par l'acétate neutre de plomb, complétement par le sous-acétate de plomb. L'eau de chaux et l'eau de baryte n'y forment pas de précipité, en la neutralisant. Mais un excès d'eau de baryte la précipite. Les sels de cuivre additionnés d'ammoniaque y forment un précipité vert, les sels mercureux et l'ammoniaque un précipité blanc qui devient peu à peu gris.

La solution d'acide mannitique réduit à chaud le nitrate d'argent, et précipite de l'oxyde cuivreux des solutions alcalines d'oxyde cuivrique.

L'acide mannitique se dissout dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions. Il est peu soluble dans l'éther. Chauffé dans l'air sec, il commence déjà à se décomposer à 80°, en se colorant en jaune, en brun et finalement en noir. Chauffé sur une lame de platine, il se boursoufle, prend feu et brûle avec une flamme éclairante en répandant l'odeur du sucre brûlé et en laissant pour résidu un charbon léger et brillant.

Les mannitates sont presque tous solubles dans l'eau et incristallisables. Seuls les mannitates de plomb et d'argent sont peu solubles. On a préparé un mannitate neutre d'argent en précipitant une solution concentrée de mannitate de chaux par une solution sirupeuse de nitrate d'argent. On a obtenu ainsi un précipité floconneux renfermant

$$C^{12}H^{10}Ag^{2}O^{14}.$$

Le mannitate de chaux, $C^{12}H^{10}Ca^{2}O^{14}$, a été préparé en faisant digérer à une douce chaleur l'acide mannitique avec du carbonate de chaux et en précipitant par l'alcool la so-

lution aqueuse. Le mannitate de plomb neutre

$$C^{12}H^{10}Pb^{2}O^{14},$$

a été obtenu en faisant bouillir une solution d'acide mannitique avec de l'oxyde de plomb et en filtrant la liqueur bouillante. Par le refroidissement, le sel de plomb s'est séparé sous forme d'un précipité grenu et cristallin. Mais la plus grande partie est restée sur le filtre à l'état insoluble sous forme d'une masse résineuse.

Le mannitate de cuivre renferme $C^{12}H^{10}Cu^{2}O^{14}$.

Les analyses qui ont été faites des mannitates assignent à l'acide mannitique lui-même la formule

$$C^{12}H^{12}O^{14}.$$

Cet acide se forme dans l'oxydation de la mannite par suite d'une transformation analogue à celle qui donne naissance à l'acide glycolique et à l'acide glycérique.

$$\underbrace{C^{4}H^{6}O^{4}}_{\text{Glycol.}} + 4O = \underbrace{C^{4}H^{4}O^{6}}_{\text{Acide glycolique.}} + H^{2}O^{2},$$

$$\underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glycérine.}} + 4O = \underbrace{C^{6}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide glycérique.}} + H^{2}O^{2},$$

$$\underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Mannite.}} + 4O = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{14}}_{\text{Acide mannitique.}} + H^{2}O^{2}.$$

La formation de l'acide mannitique dans ces circonstances confirme l'opinion émise par M. Berthelot sur la nature alcoolique de la mannite.

Il sera intéressant de rechercher si par une nouvelle oxy-

dation l'acide mannitique ne pourrait pas se transformer en acide saccharique. Cela est possible; car il existe entre les acides mannitique et saccharique les mêmes relations qu'entre les acides glycolique et oxalique :

$C^4H^6O^4$,	$C^4H^4O^6$,	$C^4H^2O^8$,
Glycol.	Acide glycolique.	Acide oxalique.
$C^{12}H^{14}O^{12}$,	$C^{12}H^{12}O^{14}$,	$C^{12}H^{10}O^{16}$.
Mannite.	Acide mannitique.	Acide saccharique.

On a mentionné plus haut l'existence d'un sucre fermentescible parmi les produits de l'oxydation de la mannite. Pour séparer ce sucre de l'acide mannitique, on a combiné celui-ci à la chaux et on a précipité le sel de chaux par l'alcool. La liqueur filtrée et concentrée a été précipitée par l'alcool et a laissé après l'évaporation au bain-marie un sirop jaunâtre qu'il a été impossible de faire cristalliser, mais qui a présenté toutes les réactions du glucose.

On a préparé et analysé la combinaison bien connue

$$2(C^{12}H^{12}O^{12}),KO,$$

qui s'est précipitée sous forme d'un dépôt demi-liquide lorsqu'on a mélangé une solution alcoolique de potasse à une solution alcoolique du sucre en question. En ce qui concerne ses propriétés optiques, ce sucre est complétement inactif comme la mannite dont il dérive.



Faits pour servir à l'histoire de l'acide croconique;
par M. H. Will (1).

Ce Mémoire a pour objet la description de quelques croconates et d'un nouvel acide formé par l'oxydation de l'acide croconique et que l'auteur nomme acide *leuconique*.

Le croconate de potasse, découvert par L. Gmelin parmi les produits accessoires de la préparation du potassium, ne renferme point d'eau lorsqu'il est sec (Liebig). L'auteur a trouvé qu'il en est de même pour quelques autres croconates dont la formule générale est

$$C^5M^2O^5.$$

L'acide croconique lui-même, qu'on obtient en décomposant le croconate de potasse par l'acide sulfurique en présence de l'alcool, renferme à l'état cristallisé 3 molécules d'eau qu'il perd à 100°. Sa composition se représente par la formule

$$C^5H^2O^5 + 3H^2O.$$

Il constitue des lamelles d'un jaune d'or, ou des cristaux grenus, qui deviennent opaques au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique et plus facilement encore à 100°, en se transformant en une poudre jaune.

Le croconate de baryte cristallisé renferme

$$2C^5Ba^2O^5 + 3H^2O.$$

Il ne perd pas son eau à 200°.

Le croconate de chaux, $C^5Ca^2O^5 + 3H^2O$, perd son eau complétement à 160°.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 177. (Nouvelle série, t. XLII, mai 1861.)

Le croconate de plomb, $\mathrm{C^5Pb^2O^5 + 2H^2O}$, ne se déshydrate complétement qu'à 180°.

Le croconate d'argent $\mathrm{C^5Ag^2O^5}$ est anhydre.

On obtient ces sels par double décomposition avec le croconate de potasse.

Oxydation de l'acide croconique. — La solution jaune du croconate de potasse est rapidement décomposée par le permanganate de potasse en présence de l'acide sulfurique, avec formation d'acide carbonique, seul produit de cette oxydation.

Le chlore ou l'acide nitrique décolorent pareillement la solution de croconate de potasse (L. Gmelin, Liebig). Chaque goutte d'acide nitrique qu'on ajoute à une solution chaude de croconate de potasse détermine un dégagement de bioxyde d'azote exempt d'acide carbonique. Avec le chlore on n'observe aucun dégagement de gaz. Un nouvel acide prend naissance dans ces circonstances. C'est l'acide leuconique. Il résulte de l'oxydation et de l'hydratation de l'acide croconique, réaction qui s'accomplit selon l'équation suivante :

$$\underbrace{\mathrm{C^5H^2O^5}}_{\text{Acide croconique.}} + \mathrm{O} + \mathrm{3H^2O} = \underbrace{\mathrm{C^5H^8O^9}}_{\text{Acide leuconique.}}.$$

Le leuconate de baryte $\mathrm{C^5H^5Ba^3O^9}$ se précipite sous forme d'un dépôt floconneux lorsqu'on mélange avec de l'eau de baryte la solution de croconate de potasse décolorée par le chlore.

En neutralisant cette solution par du carbonate de potasse, on peut obtenir par double décomposition avec un sel d'argent ou de plomb, les croconates d'argent

$$\mathrm{C^5H^5Ag^3O^9}$$

et de plomb

$$\mathrm{C^5H^5Pb^3O^9}.$$



Ces sels s'obtiennent sous forme de précipités floconneux jaune clair.

Lorsqu'on neutralise par la potasse, la soude ou l'ammoniaque ou par leurs carbonates la solution de croconate de potasse décolorée par le chlore ou l'acide nitrique, on observe, au point de saturation, un changement de couleur. La liqueur passe du pourpre au rouge bleu ou au jaune. Si elle est plus concentrée, elle laisse déposer des précipités abondants : celui de potasse paraît renfermer

$$\text{C}^5\text{H}^7\text{K}\text{O}^9.$$

Il résulte des recherches qui viennent d'être exposées que par l'addition de 1 atome d'oxygène et de 3 molécules d'eau, l'acide croconique qui ne renferme que 2 atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par des métaux, se convertit en un nouvel acide qui en renferme 3. Dans la notation typique, la composition de ces acides pourrait être représentée par les formules suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\text{C}^5\text{O}^3\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2}_{\text{Acide croconique bibasique.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^6\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{O}^3}_{\text{Acide leuconique tribasique.}}.$$

Sur la composition et le mode de formation de l'acide rhodizonique; par M. H. Will (1).

Dans la préparation du potassium, il se forme, comme on sait, une masse noire, qui après des lavages alternatifs à l'alcool, à l'alcool aqueux et à l'eau finit par se convertir en une matière rouge pulvérulente. Cette matière, observée d'abord

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 187. (Nouvelle série, t. XLII, mai 1861.)



par Berzelius et M. Wöhler, a été étudiée plus tard par M. Heller. C'est le rhodizonate de potasse. Gmelin déjà a trouvé que par l'évaporation de sa solution aqueuse le rhodizonate de potasse se convertit en croconate. Le rhodizonate de potasse se forme aussi lorsqu'on traite par l'eau ou par l'alcool la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium découverte par M. Liebig. M. Brodie (1), qui a étudié cette dernière réaction, pense qu'elle est accompagnée de la formation de potasse libre et la représente par l'équation suivante :

$$\underbrace{5\,\text{C}^2\text{O}^2\text{K}^2}_{\text{Combinaison d'oxyde de carbone et de potassium.}} = 2\,\text{K}^2\text{O} + \underbrace{\text{C}^{10}\text{O}^8\text{K}^6}_{\text{Rhodizonate de potasse.}}.$$

Les expériences de M. Brodie ont fixé la science relativement à la composition de la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium. Quant à la composition de l'acide rhodizonique lui-même, elle pouvait encore inspirer quelques doutes ; car elle n'a pu être déduite de l'analyse du sel de baryte facilement altérable.

Le présent travail comble cette lacune.

Pour préparer le rhodizonate de potasse, on a séparé du potassium, par lévigation avec l'huile de naphte, la poudre noire, que l'on obtient dans la préparation de ce métal, on l'a exprimée ensuite et on l'a soumise à des lavages multipliés, d'abord à l'alcool concentré, puis à l'alcool faible auquel on a ajouté finalement de l'acide acétique. Ces lavages ont été continués jusqu'à ce que les solutions, de moins en moins alcalines, sont devenues incolores. Il est resté finalement une poudre rouge clair, onctueuse, prenant à l'air une teinte d'un rouge de kermès, et qui, après

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 199.

un dernier lavage à l'alcool faible, a été desséchée dans le vide.

Le rhodizonate de potasse ainsi obtenu peut être conservé à l'air sans altération lorsqu'il est sec. Il est exempt de croconate et d'oxalate de potasse, mais il renferme toujours une quantité variable de charbon très-divisé. Sa couleur varie du rouge kermès au rouge cochenille. Il se dissout lentement dans 150 parties d'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool. Séché de 120 à 150°, il renferme $C^5H^2K^2O^6$. Le sel simplement séché dans le vide renferme en outre 1 molécule d'eau, et sous cette forme il possède exactement la composition du croconate de potasse.

Le rhodizonate de baryte, préparé par double décomposition avec une solution récente de rhodizonate de potasse et le chlorure de barium, forme un précipité d'un beau rouge foncé. Séché dans le vide, il renferme $C^5H^2Ba^2O^6 + H^2O$. Il perd son eau à 100°.

Le rhodizonate de plomb préparé en traitant par l'acétate de plomb la solution récente de rhodizonate de potasse, constitue un précipité floconneux rouge foncé. Séché dans le vide, il renferme $C^5HPb^3O^6 + H^2O$. Il perd son eau lorsqu'on le chauffe de 100 à 120°.

Le rhodizonate d'argent, préparé par double décomposition comme les sels précédents, se dépose sous forme d'un précipité rouge-pourpre foncé. Il est anhydre. Il renferme

$$C^5HAg^3O^6.$$

Il résulte de ce qui précède que l'acide rhodizonique possède, selon toute apparence, une composition représentée par la formule

$$C^5H^4O^6,$$

qu'il est tribasique, et qu'en conséquence cette formule peut être écrite, dans la notation typique, $\left.\begin{matrix} C^5HO^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$.

L'auteur termine par quelques considérations sur la formation de l'acide croconique avec l'acide rhodizonique et sur la formation de ce dernier acide avec la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium.

La solution orangée, parfaitement neutre, du rhodizonate de potasse pur, peut être évaporée au bain-marie sans éprouver une altération sensible. Mais lorsqu'on la mélange avec de la potasse, elle s'altère et absorbe lentement de l'oxygène. Il se forme de l'acide croconique et de l'acide oxalique, sans que l'on puisse admettre que ces acides constituent des produits d'un dédoublement pur et simple de l'acide rhodizonique.

Lorsqu'on ajoute à la solution orangée du rhodizonate de potasse quelques gouttes de potasse caustique, la couleur de la solution passe d'abord au rouge brun, et par une douce chaleur au jaune. Pourtant cette solution renferme encore de l'acide rhodizonique peu ou point altéré, car elle donne avec les sels de plomb un précipité qui possède la composition du rhodizonate. Mais lorsqu'on évapore cette solution alcaline au bain-marie, le rhodizonate qu'elle renferme se convertit en croconate, ce qu'on reconnaît à cette circonstance que les sels de baryte donnent maintenant avec la solution un précipité jaune abondant de croconate de baryte difficilement soluble dans les acides. Lorsque le rhodizonate est pur, cette réaction ne donne point naissance à d'autres produits. La formation de l'acide oxalique qui apparaît quelquefois tient à l'impureté du rhodizonate.

Les recherches de M. Brodie et les précédentes autorisent cette conclusion, qu'il existe deux corps désignés sous le nom de *rhodizonate de potasse*. Le premier, que M. Brodie a obtenu par l'action de l'alcool sur la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium, paraît renfermer

$$\mathrm{C}^{10}\mathrm{K}^{6}\mathrm{O}^{8} \quad \text{ou} \quad \mathrm{C}^{5}\mathrm{K}^{3}\mathrm{O}^{4}.$$

Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il absorbe de l'oxygène, perd de la potasse, et se convertit en croconate. Le second, le véritable rhodizonate de potasse, obtenu avec la masse noire, produit accessoire de la préparation du potassium, renferme à l'état sec $Є^5H^2K^2Θ^6$. Il se conserve à l'air sans altération et se dissout dans l'eau sans rendre celle-ci alcaline.

Le premier se forme sans doute d'une manière transitoire dans les traitements auxquels on soumet la masse noire, et se convertit ensuite dans le second par l'action de l'eau et de l'oxygène

$$2(Є^5K^3Θ^4) + 3H^2Θ + Θ^3 = 2(Є^5H^2K^2Θ^6) + 2(KHΘ).$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la propagation de la chaleur dans les gaz; par M. Magnus (1).

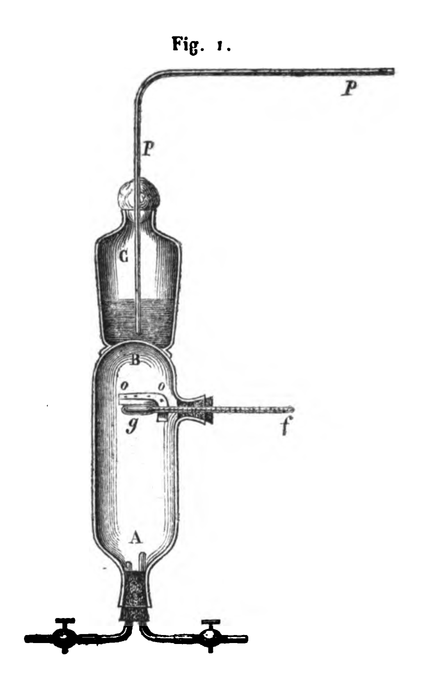
Nous avons, dans le cahier de mars de ces *Annales*, reproduit, d'après les *Comptes rendus mensuels de l'Académie de Berlin*, le résumé des expériences de M. Magnus sur la conductibilité calorifique des gaz. Depuis cette époque, le Mémoire de ce savant physicien a paru dans son entier. Il contient, outre le détail des expériences sur la conductibilité propre des gaz, une série importante de recherches sur la manière dont ces corps livrent passage à la chaleur rayonnante.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXII, p. 497; avril 1861.

Parmi les expériences sur la conductibilité, les plus importantes sont celles où l'on a comparé les élévations de température d'un thermomètre placé dans un espace échauffé par le haut, successivement vide et rempli de divers gaz. Un cylindre de verre AB (*fig.* 1), terminé à la partie supé-

Fig. 1.



rieure par une calotte hémisphérique, à la partie inférieure par une tubulure A et muni d'une tubulure latérale D, était la pièce essentielle de l'appareil. Sa partie supérieure était soudée dans une large ouverture pratiquée au fond d'un flacon C. Par la tubulure A pénétraient deux tubes qui servaient à faire le vide ou à introduire un gaz quelconque; par la tubulure D passait la tige d'un thermomètre *gf* dont le réservoir se trouvait à peu près à 35 millimètres au-dessous du sommet de la calotte hémisphérique. Le vase C recevait un peu d'eau bouillante qu'on mainte-

nait en ébullition par l'arrivée d'un courant de vapeur traversant le tube *pp*. Un écran *oo* protégeait le réservoir du thermomètre contre le rayonnement direct des parois supérieures de AB. Tout le système enfin était placé dans un grand vase environné d'eau maintenue à la température de 15° centigrades, qu'on n'a pas représenté sur la figure.

Le vase AB étant rempli d'un gaz quelconque, le thermomètre s'élève et atteint une température stationnaire au bout d'un temps qui varie de 20 à 40 minutes suivant la nature et la pression du gaz. Cette température dépend d'un grand nombre de circonstances, notamment de la conductibilité et du pouvoir rayonnant du vase AB, de la conductibilité, de l'épaisseur et du pouvoir rayonnant de l'écran *oo*, de la conductibilité du gaz et de sa plus ou moins grande diathermanéité. Néanmoins les résultats des expériences s'interprètent assez simplement. Lorsque le gaz contenu dans le cylindre AB a été assez raréfié pour que sa force élastique soit inférieure à 15 millimètres, l'élévation de température a été sensiblement indépendante de la nature du gaz et n'a pu différer par conséquent que bien peu de celle qui s'observerait dans un espace absolument vide. Dans le cas où l'on a fait usage d'un écran de liége de 2 millimètres d'épaisseur, cette élévation moyenne a été de 11°,7. Si on la représente par 100, les élévations de température observées dans les divers gaz sous la pression atmosphérique, l'écran *oo* demeurant le même (1), sont représentées par les nombres suivants :

Acide sulfureux........	66,6
Gaz ammoniac........	69,2
Acide carbonique......	70,0

(1) Avec un écran métallique poli qui supprimait plus complétement l'effet du rayonnement, les températures observées ont été moindres que les précédentes, mais elles se sont rangées dans le même ordre pour les différents gaz.

Protoxyde d'azote......	75,2
Cyanogène...........	75,2
Gaz oléfiant...........	76,9
Gaz des marais........	80,3
Oxyde de carbone......	81,2
Air atmosphérique.....	82,0
Oxygène.............	82,0
Hydrogène...........	111,0

On voit que la température stationnaire finale a été, dans tous les gaz autres que l'hydrogène, moindre que dans le vide. Il suffit pour se rendre compte de ce résultat d'admettre que ces gaz sont imparfaitement diathermanes pour la chaleur obscure, et il n'y a rien à en conclure quant à l'existence ou à l'absence d'une conductibilité indépendante des courants moléculaires. On peut néanmoins regarder comme certain que cette conductibilité est très-petite, car dans un gaz donné les températures finales sont d'autant plus élevées que le gaz est plus raréfié, c'est-à-dire à la fois plus diathermane et moins conducteur. L'hydrogène au contraire donne lieu à une température finale plus élevée que celle qui s'observe dans le vide. Comme il est d'ailleurs impossible que la chaleur rayonnée à travers l'hydrogène soit plus grande que la chaleur rayonnée à travers le vide, il faut bien admettre que ce gaz possède une conductibilité propre, analogue à celle des solides et des liquides. Cette conclusion est fortifiée par l'observation des effets de la raréfaction de l'hydrogène, qui sont contraires à ceux de la raréfaction des autres gaz; dans l'hydrogène la température finale est d'autant plus élevée que le gaz est plus dense, c'est-à-dire à la fois plus conducteur et moins diathermane. Voici une série de nombres qui établissent ce fait remarquable (1) :

(1) Dans ces expériences l'écran *oo* était en liége.

Force élastique de l'hydrogène.	Température stationnaire du thermomètre.
mm	o
9,6	11,6
11,7	11,8
195,4	12,1
517,7	12,5
760,0	13,0

Enfin en remplissant le tube AB de coton ou d'édredon, de manière à rendre tout à fait impossibles les courants moléculaires, on a obtenu dans l'air très-raréfié une élévation de température de 7°, dans l'air à la pression ordinaire une élévation d'environ 7°,5, et dans l'hydrogène une élévation de 11°, ce qui confirme les résultats précédents.

La conductibilité propre de l'hydrogène étant ainsi mise hors de doute et celle des autres gaz reconnue comme à peu près insensible, M. Magnus a été naturellement conduit à étudier la seule propriété de ces gaz qui ait exercé une influence sensible sur les expériences précédentes, savoir, leur perméabilité plus ou moins grande pour la chaleur rayonnante. M. Franz, qui s'est le premier occupé de cette question, avait expérimenté sur des gaz renfermés dans des tubes limités par des plaques de verre et avait employé comme source calorifique une lampe d'Argand (1). M. Magnus, qui voulait spécialement étudier l'absorption de la chaleur obscure, a dû renoncer à cette disposition, puisqu'une plaque de verre de quelques millimètres d'épaisseur arrête presque complétement, d'après Melloni, le rayonnement d'un vase métallique rempli d'eau bouillante. La substitution de plaques de sel gemme aux plaques de verre a fait disparaître cet inconvénient en grande partie (2), mais

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 111.

(2) M. Tyndall s'est servi de tubes fermés par des plaques de sel gemme dans un travail qui n'est encore connu que par un très-court extrait communiqué à la *Société royale de Londres* en 1859.

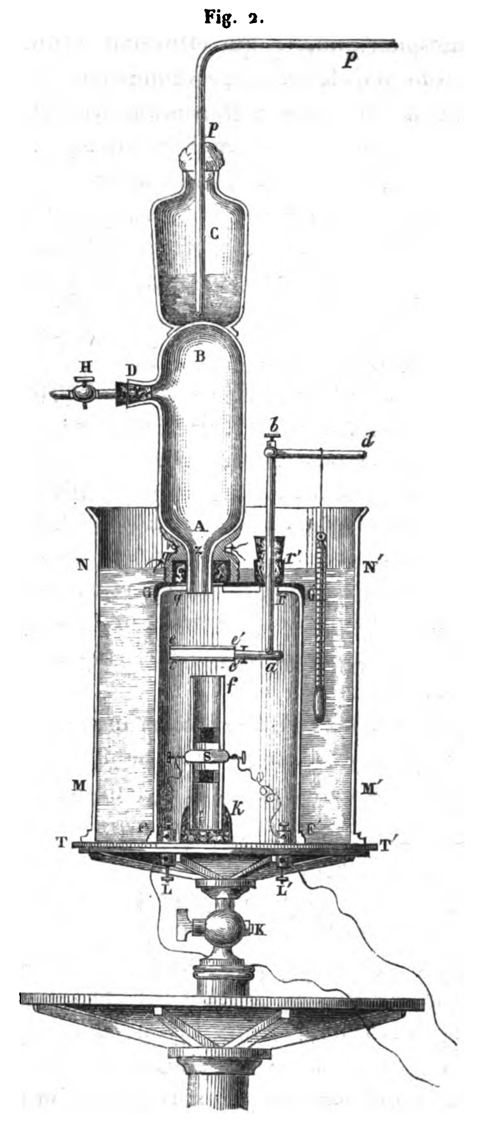
M. Magnus a cru devoir s'attacher à écarter toute plaque solide et à mesurer les effets du rayonnement direct à travers les différents gaz.

Le tube AB et le vase à eau bouillante C sont demeurés les pièces essentielles de l'appareil. Dans la tubulure latérale de AB, on a introduit, au lieu du thermomètre *gf*, un tube à robinet H (*fig.* 2), et on a engagé la tubulure inférieure dans le col d'un flacon sans fond FG, qui s'appliquait exactement sur la platine TT′ d'une machine pneumatique. Une pile thermo-électrique S reposait sur cette platine et communiquait avec un galvanomètre à deux aiguilles par les pièces métalliques L, L′, mastiquées dans deux trous de la platine TT′. Un grand vase MNM′N′, rempli d'eau à 15°, environnait tout l'appareil. Une tige coudée *abd* permettait d'écarter à volonté le double écran métallique *ced′e′*, qui protégeait la pile contre le rayonnement de l'eau bouillante. A la distance où se trouvait la pile de ce vase, l'influence de la conductibilité tant du gaz que des parois de l'appareil devait être regardée comme négligeable. En effet, l'aiguille du galvanomètre, amenée d'abord au zéro, ne se dérangeait pas quand on versait l'eau bouillante dans C. Lorsqu'on écartait l'écran, elle s'éloignait du zéro et se fixait au bout de deux minutes dans une position d'équilibre, qu'elle abandonnait de nouveau dès que l'écran était replacé. Il était assez rare qu'elle revînt après l'expérience exactement à sa position primitive d'équilibre; mais comme elle s'en rapprochait beaucoup, il était permis de prendre la moyenne des deux positions d'équilibre observées avant et après chaque expérience.

On faisait quatre fois le vide en laissant toujours rentrer le même gaz avant de procéder à une expérience. Lorsqu'on opérait sur le cyanogène ou le gaz ammoniac, on séparait la platine TT′ de la machine pneumatique, et au moyen des tubes à robinet H et K on produisait un courant de gaz qu'on prolongeait pendant un temps assez long. Le

chlore, l'acide hypoazotique, les vapeurs de brome et d'iode,

Fig. 2.



qui auraient agi chimiquement sur les métaux de la pile,

ont dû être exclus des expériences. On répétait fréquemment, comme terme de comparaison, les mesures relatives à l'air atmosphérique, ce qui éliminait l'influence d'un changement de sensibilité du galvanomètre.

Les quantités de chaleur transmises par les divers gaz ont été représentées par les nombres suivants :

Air très-raréfié..........	100,0
Air à la pression ordinaire....	88,9
Oxygène..........	88,9
Hydrogène..........	85,8
Acide carbonique..........	80,2
Oxyde de carbone..........	79,0
Protoxyde d'azote..........	74,1
Gaz des marais..........	72,2
Cyanogène..........	72,2
Gaz oléfiant..........	46,3
Gaz ammoniac..........	38,9

Les gaz incolores, dont la transparence nous paraît si grande, sont donc bien loin d'exercer une absorption insensible ou une absorption identique sur le rayonnement d'une paroi de verre chauffée à 100°.

M. Magnus a voulu ensuite étudier le pouvoir absorbant des gaz pour le rayonnement de la flamme du gaz à éclairage. Il a dû à cet effet se servir de tubes fermés par des plaques transparentes et remplis successivement des différents gaz, mais il a rencontré dans les expériences une cause perturbatrice singulière dont il n'a pu écarter entièrement l'influence. Si entre une source de chaleur et la pile thermo-électrique on interpose un tube de verre ouvert à ses deux extrémités, et laissant par conséquent un libre passage dans son intérieur aux rayons calorifiques, la déviation du galvanomètre est singulièrement augmentée. Cet effet est dû évidemment aux réflexions multiples dans l'intérieur du tube qui amènent sur la pile des rayons de

chaleur auxquels leur direction primitive n'aurait pas permis d'y arriver. Mais il est remarquable qu'on ne puisse pas le faire disparaître entièrement en noircissant l'intérieur du tube, par exemple en recouvrant les parois avec un papier noir, mat et sans reflets. L'interposition de diaphragmes n'est même pas suffisante, les bords de ces diaphragmes réfléchissant toujours une quantité sensible de chaleur. Comme les rayons réfléchis n'ont pas en général la même composition que les rayons incidents, il résulte de cette action perturbatrice que les rapports des faisceaux transmis par un même tube rempli successivement de différents gaz ne doivent pas être les mêmes que si le tube était entièrement dépourvu de pouvoir réflecteur. Effectivement, suivant qu'on emploie un tube de verre dans son état naturel ou avec sa surface interne recouverte de papier noir, les rapports des quantités de chaleur transmises prennent des valeurs différentes.

Le tableau suivant contient les résultats des deux séries d'expériences. La quantité de chaleur transmise par le tube vide y est dans l'un et l'autre cas représentée par 100. Les nombres se rapportent tous aux gaz pris sous la pression ordinaire.

	Tube noirci intérieurement.	Tube à l'état naturel.
Vide	100,0	100,0
Air	97,6	85,3
Oxygène	97,6	85,3
Hydrogène	91,8	78,1
Oxyde de carbone	91,9	72,1
Gaz des marais	95,9	76,6
Gaz oléfiant	64,1	51,0
	65,4	61,0
Gaz ammoniac	58,1	55,0

On voit que l'ordre même des transmissions n'est pas tout à fait le même dans les deux cas.

[illegible] l'être signalée n'a p[illegible]
[illegible] les expériences effectu[illegible]
[illegible] Lorsqu'en effet [illegible]
[illegible] les indications de l'ap[illegible]
[illegible] sensiblement dimi[illegible]
[illegible] beaucoup moin[illegible]
[illegible] de longueur. Au[illegible]
[illegible] peut regarder
[illegible] des expériences *que les*
[illegible] différents gaz dépendent
[illegible]

TABLE DES MATIÈRES.

TOME LXII. (3e Série.)

Pages.

Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps; par M. EDMOND BECQUEREL.. 5

Recherches sur l'oxygène à l'état naissant (oxygène odorant, ozone); par M. HOUZEAU.......................... 129

Du rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant des corps pour la chaleur et la lumière; par M. KIRCHHOFF.. 160

De l'action chimique de la lumière sur les substances organiques. — Son emploi à l'impression photographique; par M. ALPHONSE POITEVIN.......................... 192

Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur; par M. J. PLATEAU.. 210

Notice sur le rouge d'aniline; par M. E. KOPP........... 222

Sur les combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic; par M. J. NICKLÈS.......... 230

Recherches sur les radicaux organométalliques; par M. AUGUSTE CAHOURS. (2e Mémoire.)........................ 257

Sur les combinaisons formées par les bromures métalliques avec l'éther; par M. J. NICKLÈS.................... 351

Faits pour servir à l'histoire des bases phosphorées; par M. AUG.-WILH. HOFMANN.......................... 385

Analyse chimique fondée sur les observations du spectre; par MM. G. KIRCHHOFF et R. BUNSEN................ 452

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Pages.

Sur les relations volumétriques de l'ozone et sur l'action des décharges électriques sur l'oxygène et sur d'autres gaz; par MM. Th. Andrews et P.-G. Tait 101
Sur l'alliage fusible de Wood 112
Existence de l'ozone dans le règne minéral; par M. Schroetter 112
Sur la formation artificielle du sucre avec le cartilage; par MM. G. Fischer et C. Boedeker 236
Recherches sur la constitution de la narcotine et de ses produits de décomposition; par MM. A Matthiessen et G.-C. Foster 238
Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène; par M. C.-F. Schoenbein 243
Sur le sucre contenu dans l'urine normale; par M. Bence Jones 244
Séparation des bases éthylées; par M. A.-W. Hofmann 246
Recherches sur les relations chimiques qui existent entre la guanine, la xanthine, la théobromine, la caféine et la créatinine; par M. A. Strecker 355
Faits pour servir à l'histoire de l'acide salicylique; par M. A. Kekulé 366
Sur l'introduction de l'hydrogène dans les composés organiques et sur la transformation de l'acide salicylique en acide gallique; par M. H. Kolbe 372
Sur les radicaux oxygénés; par M. A. Freund 373
Méthode facile pour la distillation du zinc-éthyle; par M. L. Pebal 487
Sur les produits d'oxydation de la mannite sous l'influence du noir de platine; par M. Gorup-Besanez 489
Faits pour servir à l'histoire de l'acide croconique; par M. H. Will 493
Sur la composition et le mode de formation de l'acide rhodizonique; par M. H. Will 495

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

Pages.

Note sur la conductibilité électrique du charbon et des oxydes métalliques; par M. Beetz.................... 114

Mémoire sur le courant produit par la peau de la grenouille; par M. Budge.. 115

Mémoire sur la réflexion de la lumière à la surface de séparation de deux milieux transparents isotropes; par M. Lorenz.. 117

Recherches expérimentales sur la densité de la vapeur d'eau à toute température; par MM. W. Fairbairn et T. Tate.. 249

Sur un nouveau thermomètre électrique; par M. William Siemens.. 254

Note sur le déplacement des raies obscures produites dans le spectre par la vapeur nitreuse à divers degrés de densité; par M. A. Weiss................................ 255

Sur la température des vapeurs émises par les dissolutions salines et les mélanges liquides en ébullition; par M. Magnus.. 376

Sur le transport des liquides par l'électricité; par M. Quincke. 381

Mémoire sur la propagation de la chaleur dans les gaz; par M. Magnus.. 499

Table des Matières.. 509

PLANCHES.

Pl. I. — Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps.

Pl. II. — Analyse chimique fondée sur les observations du spectre.

ERRATUM.

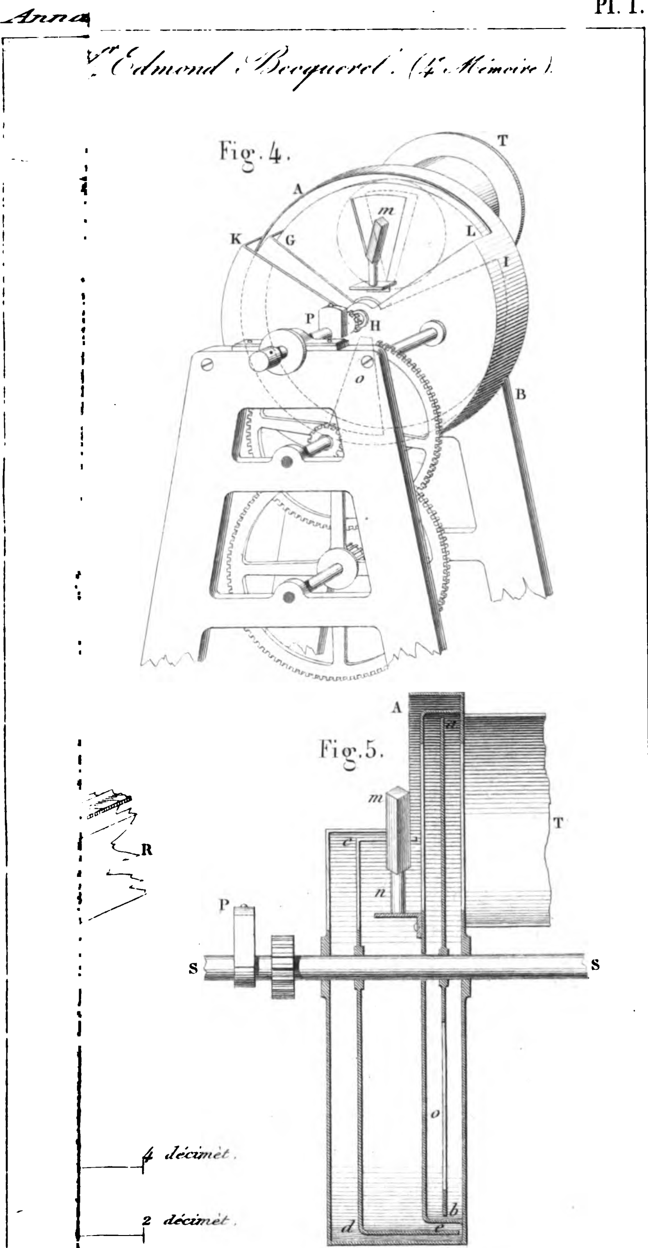
Tome LXI, page 385, ligne 2, *au lieu de* températures ordinaires, *lisez* températures élevées.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-DEUXIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Ann...

M. Edmond Becquerel. (4e Mémoire).



N Rémo...

Dulos sc.

